54/11
Patents
117

Die neueren Farbstoffe der Pigmentfarben-Industrie.

Mit besonderer Berücksichtigung der einschlägigen Patente.

Von

Dr. Rupert Staeble.

Berlin.
Verlag von Julius Springer.
1910.

RESEARCH LIBRARY
THE GETTY RESEARCH INSTITUTE

JOHN MOORE ANDREAS COLOR CHEMISTRY LIBRARY FOUNDATION

850

Die neueren Farbstoffe der Pigmentfarben-Industrie.

Mit besonderer Berücksichtigung der einschlägigen Patente.

Von

Dr. Rupert Staeble.

Berlin.
Verlag von Julius Springer.
1910.

Alle Rechte, insbesondere das der
Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

THE GETTY RESEARCH
INSTITUTE LIBRARY

Vorwort.

Das vorliegende Buch ist ausschließlich für den Chemiker bestimmt und soll einen kurzen, dabei möglichst vollständigen Überblick über die Fortschritte der Teerfarbenindustrie auf dem Gebiete der zur Darstellung von Farblacken und Pigmenten*) sich eignenden Farbstoffe geben, unter besonderer Berücksichtigung der Patente des letzten Jahrzehntes. Demnach wurden im ersten Teile die Patente nach Konstitutionsgruppen geordnet, im Anschluß daran die Ansprüche der deutschen Patente im Wortlaute der Anmeldung in chronologischer Reihenfolge aufgeführt. So entstand ein doppeltes Bild der Gründlichkeit einerseits, mit der die einzelnen Gebiete bebaut wurden, andererseits der Richtung, in der sich die Arbeiten auf den betreffenden Teilgebieten jeweils bewegten. Besonders deutlich tritt dies bei den β-Naphtolazofarbstoffen hervor.

Die Küpenfarbstoffe wurden etwas ausführlicher behandelt, als es, streng genommen, im Rahmen des Ganzen liegt; das hohe Interesse, das diese Körper bieten, dürfte die kleine Abschweifung rechtfertigen.

Im zweiten Teile wurden die einzelnen Farbstoffe kurz charakterisiert, im dritten ein knapper Überblick über die Reaktionen der verschiedenen Gruppen gegeben. Angabe von Fällungsrezepten war mir als Chemiker der Farbenfabriken Berger und Wirth natürlich unmöglich.

Den Firmen, die mich durch Angaben über ihre Farbstoffe unterstützten, besonders den Farbenfabriken vorm. F. Bayer und Co. in Elberfeld und vor allem den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M., die mir in liebenswürdigster Weise die Veröffentlichung der Konstitution einer Anzahl ihrer Farbstoffe gestatteten, möchte ich auch an dieser Stelle für ihr Entgegenkommen danken.

Leipzig, im September 1910.

Dr. **Rupert Staeble.**

---

*) Aus praktischen Gründen wurden im Text die Begriffe „Lack“ und „Pigment“ nicht durchweg streng unterschieden.

Inhalts-Übersicht.

Seite

1. Teil: Patente und Allgemeines 1
I. Azofarbstoffe (s. Übersicht S. 2) 1
II. Chinophtalonderivate 59
III. Nitrofarbstoffe 59
IV. Anthrachinonsubstitutionsprodukte (Alizarin, Alizarinderivate und Säurefarbstoffe der Anthracenreihe) 61
V. Naphtanthrachinon und Derivate desselben 66
VI. Küpenfarbstoffe 67
A. Indigoide Farbstoffe 68
B. Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe 70
VII. (Anhang): Besondere Verfahren bei der Darstellung von Farbstoffen und Farblacken 87
VIII. (Anhang): Spezielle Verfahren zur Herstellung von fett- und öllöslichen Farben 94
2. Teil: Farbstoffe 99
3. Teil: Reaktionen 131
Schlußwort 136
Nachtrag 139
Sachregister 141
Patentregister 143

Als Firmenbezeichnungen wurden die in den Tabellen von Schultz-Julius (1902) eingeführten gewählt. So bedeutet:

A	=	Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin.
B	=	Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.
By	=	Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld.
BChF	=	Basler chemische Fabrik in Basel.
J	=	Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.
C	=	L. Cassella & Co., Frankfurt a. M.
D	=	Wülfing, Dahl & Co., Barmen.
Griesh.	=	Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Offenbach a.M.
O	=	K. Oehler, Offenbach a. M.
K	=	Kalle & Co., Biebrich a. Rh.
M	=	Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst am Main.
S	=	Chemische Fabrik vorm. Sandoz & Co., Basel.
t. M	=	vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen a. Rh.

Die mit * bezeichneten Patente sind gelöscht. Sie wurden aufgenommen, weil gerade der Vergleich der gelöschten Patente mit denen von bleibendem Wert Interesse bietet.

1. Teil.

Patente und Allgemeines.

I. Azofarbstoffe.

Charakteristisch für die Konstitution der Azofarbstoffe ist bekanntlich die Verknüpfung zweier größerer Atomkomplexe durch die Azogruppe:

$$-N=N-$$

In bestimmten Fällen muß die Konstitution dieser Gruppe anders aufgefaßt werden (s. Heum. IV, 1; S. 645 f, 672 f). Neben ihr muß das Farbstoffmolekül noch Gruppen sauren oder basischen Charakters enthalten, die erst die Affinität zur Faser geben. Die Darstellung der Azofarbstoffe erfolgt in der Technik fast ausschließlich durch Kupplung von aromatischen Aminen oder Phenolen, deren Sulfo- oder Carbonsäuren usw. mit Diazoverbindungen, die ihrerseits wieder aus aromatischen Aminoverbindungen durch entsprechende Einwirkung salpetriger Säure entstehen. — Ausnahmsweise kann die Bildung des Azokomplexes auch auf anderem Wege erfolgen (s. Pyrazolon-Azofarbstoffe).

Da jede der beiden Komponenten den verschiedensten Gruppen (Benzol-, Naphtalinreihe usw.) angehören und in der mannigfaltigsten Weise substituiert sein kann, da außerdem die Azogruppe auch zwei- und mehrfach, an gleiche oder verschiedene Komplexe gebunden, im Molekül vorhanden sein kann, ist das Gebiet der Azofarbstoffe ein fast unübersehbares.

Erheblich enger ist der Bereich der zur Darstellung von Lacken sich eignenden Azofarbstoffe infolge der Ansprüche, die besonders an Licht- und Wasserechtheit der Farblacke in immer wachsendem Maße gestellt werden. Seit der Erfindung des Litholrots (P. Julius, 1899) werden z. B. die früher dieses Gebiet beherrschenden Ponceaux (vorwiegend Kombinationen aus diazotierten Aminen wie Xylidin usw. mit Naphtolsulfosäuren) mehr und mehr zurückgedrängt, da sie in bezug auf Deckkraft, Licht- und Wasserechtheit ihrer Lacke weit unter den neuen Azofarb-

stoffen stehen. Immerhin ist auch eine Anzahl neuer echterer Vertreter dieser Gruppe in den nachstehend aufgeführten Patenten zu finden.

Die überwiegende Mehrzahl unter den neueren Azofarbstoffen aber bilden solche, die entweder die Sulfogruppe überhaupt nicht enthalten (im allgemeinen sind die Lacke von Farbstoffen ohne Sulfogruppe deckender, licht- und natürlich vor allem wasserechter), oder bei denen sie in der diazotierten Aminkomponente liegt; als zweite Komponente dient dann gewöhnlich β-Naphtol.

Am Schlusse dieses Teiles wird in zusammenfassender Weise hierauf näher eingegangen werden. Im folgenden ist zunächst eine Zusammenstellung der neueren dieses Gebiet berührenden Patente, etwa für den Zeitraum des letzten Jahrzehntes, versucht. Die Einteilung geschah in der sich natürlich bietenden Weise nach dem Charakter der Komponenten; am Schlusse jedes Abschnittes folgen die einschlägigen deutschen Patente. Die Hauptgruppen sind in folgender Übersicht gegeben:

1. Monoazofarbstoffe.

1. Gruppe: Benzolderivate als zweite Komponente.
2. Gruppe: Naphtalinderivate als zweite Komponente:
   - A. β-Naphtol als zweite Komponente:
     1. Diazot. Benzolderivat mit β-Naphtol;
     2. Diazot. Naphtalinderivat mit β-Naphtol.
   - B. Naphtolsulfosäuren als zweite Komponente:
     - I. Naphtoldisulfosäure R:
       1. Benzolderivat mit R-Säure;
       2. Naphtalinderivat mit R-Säure;
       3. Anthracenderivat mit R-Säure.
     - II. Naphtolsulfosäuren außer R-Säure.
   - C. Naphtylaminsulfosäure als zweite Komponente.
   - D. Naphtolcarbonsäure als zweite Komponente:
     1. Benzolderivat mit Naphtolcarbonsäure.
     2. Naphtalinderivat mit Naphtolcarbonsäure.
3. Gruppe: Pyrazolonderivate als zweite Komponente.
4. Gruppe: Chinolinderivat als zweite Komponente.

2. Disazofarbstoffe usw.

1. Aminoazobenzol usw. als erste Komponente;
2. Benzidin usw. als erste Komponente;

:

3. Diamine der Anthracenreihe als erste Komponente;
4. Diaminodixylylmethan als erste Komponente;
5. Aminophenylnaphtyltriazoldisulfosäure als erste Komponente.

1. Monoazofarbstoffe.

1. Gruppe.

Monoazofarbstoffe mit Benzolderivaten als zweiter Komponente.

Kombinationen mit reinen Benzolderivaten als zweiter Komponente spielen keine irgendwie nennenswerte Rolle als Lackfarbstoffe. Erwähnenswert sind neben den älteren Salicylsäurekombinationen (s. z. B. Alizaringelb GG [M] Heumann IV, 899 ff) höchstens D.R.P. 156 352*, 1903 [B] und D.R.P. 161 277*, 1904 [B], die die Kupplung von Nitro-m-phenylen- oder -toluylendiamin bzw. von Nitro-m-phenylendiaminsulfosäure mit Diazosulfosäuren der Benzol- und Naphtalinreihe zu gelben, orangefarbigen und braunen Lackfarbstoffen betreffen; beide Patente wurden bereits wieder gelöscht. Ebenso das D.R.P. 167 468*, 1904 [A], das o-Nitrophenol als zweite Komponente zu Diazosulfosäuren der Benzol- und Naphtalinreihe als erster schützte. Die Lacke zeigen ein gelbliches bis rötliches Orange.

Endlich können in diese Gruppe fallen Farbstoffe des D.R.P. 219 500, 1906 (aromatische Oxycarbonsäuren als zweite Komponente), s. unter 2. Gruppe D.

D.R.P. 156 352* [B] vom 10. September 1903 ab.
Verfahren zur Darstellung gelber bzw. orangegelber, besonders zur Farblackbereitung geeigneter Monoazofarbstoffe.
Pat.-Anspr. V. z. D. gelber bzw. orangegelber, besonders zur Farblackbereitung geeigneter Monoazofarbstoffe, darin bestehend, daß man Diazosulfosäuren der Benzol- und Naphtalinreihe mit Nitro-m-phenylendiamin bzw. Nitro-m-toluylendiamin kombiniert.

D.R.P. 161 277* [B] vom 27. Juli 1904 ab. (Zusatz zu 156 352).
Verfahren zur Darstellung gelber bzw. orangegelber, besonders zur Farblackbereitung geeigneter Monoazofarbstoffe.
Pat.-Anspr. Abänderung in dem Verfahren des Pat. 156352,

darin bestehend, daß man an Stelle von Nitro-m-phenylendiamin bzw. Nitro-m-toluylendiamin hier die Nitro-m-phenylendiaminsulfosäure anwendet.

D.R.P. 167 468* [A] vom 22. Juli 1904 ab.

Verfahren zur Darstellung echter Farblacke.

Pat.-Anspr. V. z. D. echter Farblacke, dadurch gekennzeichnet, daß man die Monoazofarbstoffe aus diazotierten Aminosulfosäuren der Benzol- oder Naphtalinreihe und o-Nitrophenol nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke überführt.

2. Gruppe.

Monoazofarbstoffe mit Naphtalinderivaten als zweiter Komponente.

Die Einteilung geschah auch hier nach der zweiten Komponente, da diese in erster Linie bestimmend für den Charakter des Farbstoffes ist. In Betracht kommen als zweite Komponenten β-Naphtol, Naphtolsulfosäuren, besonders die als β-Naphtoldisulfosäure R bekannte 2.3.6-Säure, Naphtylamin, Naphtylaminsulfosäuren und Naphtolcarbonsäuren. Bei den diazotierten Aminen ist in erster Linie ausschlaggebend ihr Gehalt an negativen bzw. sauren Gruppen (bes. Cl, NO_2, SO_3H, COOH), außerdem die Stellung dieser Gruppen.

A. β-Naphtol als zweite Komponente.

1. Diazotiertes Benzolderivat mit β-Naphtol.

a) Benzolderivat ohne Halogen, Nitro-, Sulfo- oder Carboxylgruppen[1]):

Anisidin: Eine Anisidin-β-Naphtol-Kombination ist Pigmentpurpur A [M] (s. d.).

Aminophenolbenzyläther, Aminokresolbenzyläther liefern mit β-Naphtol nach dem D.R.P. 141 516, 1902 [M] Farb-

[1]) Die älteren Farbstoffe dieser Gruppe s. ausführl. Heumann IV, 1, S. 659 ff. Die einfachsten Kombinationen dieser Art sind natürlich Anilin-azo-β-Naphtol, Toluidin-azo-β-Naphtol usw., die aber in die Lackfarbenpraxis nicht weiter Eingang fanden, da sie an Wert besonders in bezug auf Lichtechtheit und Feuer weit übertroffen werden von anderen, besonders von negative Gruppen enthaltenden Kombinationen. Außerdem sind sie in hohem Maße öllöslich.

stoffe, deren Lacke denen von p-Nitranilinrot ähneln, aber sublimationsechter sind; Halogeneinführung macht sie wertvoller, besonders lichtechter, s. u. D.R.P. 142 061, 142 899 [M].

b) Sulfiertes Benzolderivat ohne Halogen-, Nitro- oder Carboxylgruppen:

Zu den bekanntesten älteren Farbstoffen dieser Gruppe zählt die als Orange II (*β*-Naphtolorange) bekannte und viel verwendete Kombination mit Sulfanilsäure, der erste *β*-Naphtolazofarbstoff (s. Heumann IV, 778 ff). Die Lacke sind lebhaft orange, von mäßiger Licht- und Wasserechtheit. (Auch das isomere *α*-Naphtolorange ist leicht löslich.)

Von neueren Kombinationen dieser Klasse sind folgende zu nennen:

p-Anisidin- bzw. p-Phenetidinsulfosäure ($NH_2 . SO_3H . OCH_3 = NH_2 . SO_3H . OC_2H_5 = 1.2.4$) gibt, nach D.R.P. 146655, 1903 [A] mit *β*-Naphtol gekuppelt, wertvolle Produkte ohne negative Gruppen wie Cl, NO_2 usw., während die meisten der hier aufgeführten Farbstoffe neben Sulfo- oder Carboxylgruppen noch durch Cl oder NO_2 substituiert sind. Die Lacke sind blauer als die von Lackrot P.

o-Aminophenyläther-p-Sulfosäure ($NH_2 . SO_3H . OC_6H_5 = 1 . 3 . 6$) liefert nach D.R.P. 156 156*, 1903 [B] (Fr. Pat. 361 434) unlösliche Baryumlacke (während die entsprechende Methoxyverbindung lösliche Lacke gibt). Die Nuance ist schön gelbrot, die Lacke sind kalk-, öl-, lichtecht und von guter Deckkraft.

c) Carboxyliertes Benzolderivat ohne Chlor-, Nitro- oder Sulfogruppen

(s. unter f), D.R.P. 154 871*, 189 023, (Anthranilsäure bzw. Anthranilsäureester).

d) Chlor- oder Nitrogruppen als negative Substituenten, keine Sulfo- oder Carboxylgruppen (Nitranilinrot-Gruppe).

2 . Chlor - 4 . toluidin-azo-*β*-Naphtol liefert nach Fr. P. 349382, 1904 [B] leuchtend orangefarbige, wasser-, licht- und kalkechte Lacke. Die Kupplung kann mit oder ohne Rotöl erfolgen.

Chloranisidin-azo-*β*-Naphtol ist Autolrot GL der [B] (s. d.).

Nitranilin (m- und p-) als β-Naphtol-Komponente s. u. Nitranilinrot.

Nitrotoluidin: Nach Fr. Pat. 357 858, 1905 [By] liefert m-Nitro-p-Toluidin $NH_2 . CH_3 . NO_2 = 1.4.2$ mit β-Naphtol einen Azofarbstoff, der durch direktes Mischen mit dem Substrat rote lichtechte Lacke gibt, die im Gegensatz zur p-Nitranilin-Kombination ölecht sind. Die Kupplung erfolgt zweckmäßig bei Rotölgegenwart. Bekannt sind die hierher gehörigen Handelsfarbstoffe als Helioechtrot RL usw. (s. u. Nitrotoluidinrot). Ein neueres französisches Patent 410 480, 1909 [A] betrifft die Kupplung der isomeren Verbindung $NH_2 . CH_3 . NO_2 = 1.2.4$ mit β-Naphtol zu einem leuchtend roten Farbstoff, dessen Lacke alkohol- und ölunlöslich und ebenfalls besonders lichtecht sind.

Dinitranilin ($NH_2 . NO_2 . NO_2 = 1.2.6$) als β-Naphtol-Komponente betrifft das D.R.P. 211 806, 1908 [B] (Franz. Pat. 398 378, 1909, Engl. Pat. 28 272, 1908, V.St.Am. Pat. 932 289, 1909). Die Kupplung findet in mineralsaurer Lösung statt; die Lacke des entstandenen Farbstoffes sind gelbstichig scharlachrot, wasser-, sprit-, öl- und kalkecht, nicht sublimierend, dabei von sehr hoher Lichtechtheit. Gelber, von gleich guten Echtheitseigenschaften, sind die Lacke aus dem isomeren Farbstoff, der mittels

Dinitranilin ($NH_2 . NO_2 . NO_2 = 1.2.4$) dargestellt wurde, (Engl. Pat. 18 736, 1908 (Lauch), D.R.P. 217 266, 1907 [A]). Auch hier findet die Vereinigung der Komponenten in mineralsaurer Lösung statt. Die Lacke zeigen ein feuriges Orange, sind lack- und ölecht, gut deckend, dabei nach dem Patente von außergewöhnlicher Lichtechtheit, echter als die aus Chlornitranilin 1.2.4 oder 1.4.2 stammenden (NH_2 in 1). Der Farbstoff entspricht einer Permanentrotmarke der [A]. — In beiden Fällen stehen negative Substituenten neben der Azogruppe, bei der 1.2.6-Verbindung sind sogar die beiden Nachbarstellen durch NO_2 substituiert, bei der 1.2.4-Isomeren neben der o- die p-Stellung. Ähnlich bei den verschiedenen

Chlornitranilin-β-Naphtol-Farbstoffen, auf die sich eine Reihe von Patenten bezieht. D.R.P. 180 301, 1905 [A], entspr. Fr. Pat. 368 259, 1906 [A], betrifft die 1.2.4-Verbindung (NH_2 in 1), die Lacke sind orange, sehr lichtecht; das D.R.P. 200 263, 1906 [B] nennt die 1.4.2-Isomere. Die Kupplung kann mit oder ohne Rot-

ölzusatz, bei Substratgegenwart oder ohne solches stattfinden; die Lichtechtheit der gelborange gefärbten Lacke wird als hervorragend bezeichnet. — Das D.R.P. 202 908, 1906 [B] schützt die 1.3.6- und 1.4.3-Verbindung (gelborange bis orangerote Lacke von außergewöhnlicher Lichtechtheit); allgemein endlich das Franz. Pat. 373 475, 1907 [B] die Kupplung von β-Naphtol, zweckmäßig bei Rotölgegenwart, mit den Chlornitranilinen $NH_2 . Cl . NO_2$ = 1.4.2, 1.2.5, 1.5.2, 1.3.4 und 1.4.3. Die Lacke werden als wasser-, öl- und kalkecht sowie außergewöhnlich lichtecht bezeichnet, bei von gelborange bis rotorange gehender Nuance.

Nitrotoluidin und Halogennitrotoluidin der allgemeinen Formel $NH_2 . CH_3 . NO_2 . X$ = 1.2.4.6 (X = Wasserstoff oder Halogen) gibt nach dem Franz. Pat. 407 903, 1909 [A], ähnlich D.R.P. 222 064, 1909 [A], sehr klare rote β-Naphtolfarbstoffe von vorzüglicher Lichtechtheit, deren Lacke absolut wasser-, sprit- und ölecht sind.

Chlornitrotoluidin $NH_2 . CH_3 . NO_2 . Cl$ = 1.4.2.5 oder 1.3.6.4, ferner

Dichlornitranilin $NH_2 . Cl . Cl . NO_2$ = 1.3.4.6 als β-Naphtolkomponenten betrifft ein Zusatzpatent der [B] zum Fr. Pat. 373 475, 1908. Auch hier werden die Lacke als ausgezeichnet licht- und ölecht sowie hitzebeständig beschrieben. S a. D.R.P. 223 016, 1908 [B], das sich auf entsprechende Kombinationen bezieht, und in dem besonders die Ölechtheit der Produkte aus 2-Chlor-5-nitro-4-toluidin und 4-5-Dichlor-2-nitranilin gegen die der Farbstoffe aus 5-Chlor-2-nitranilin oder aus m-Nitro-p-Toluidin gerühmt wird; ähnlich bei 2-Chlor-4-nitro-5-toluidin nach Anm. B 51248, 1908 [B]. Bemerkenswert ist die blauere Nuance der Farbstoffe des Patentes 223 016, besonders des Produktes aus 4-5-Dichlor-2-nitranilin gegenüber dem weniger stark negativ substituierten aus 5-Chlor-2-nitranilin. Verallgemeinernd führt das V.St.Am.Pat. 921 547, 1909 (P. Julius, E. Fussenegger, A. Blangey und [B]) aus, daß durch β-Naphtolkombinationen, am besten bei Acetatüberschuß, sehr wertvolle Azofarbstoffe bzw. Lacke von ausgezeichneter Lichtechtheit, guter Ölechtheit und Hitzebeständigkeit entstehen aus bestimmten o-Nitranilinderivaten, die entweder Chlor oder eine Methylgruppe in 4- oder 5-Stellung enthalten, z. B. 4.5- oder 5.4-Chlormethyl-2-Nitranilin oder 4.5-Dichlor-2-Nitranilin.

Chlor- oder Brom-aminophenol- bzw. aminokresolbenzyläther nennt das D.R.P. 142 899, 1902 [M]; ähnlich, aber das Chlor in der Seitenkette tragend,

Aminophenol (-kresol)-chlorbenzyläther das D.R.P. 142 061, 1902 [M]. In beiden Fällen soll die Halogeneinführung die Nuance und z. T. die Lichtechtheit gegen die Produkte des früher erwähnten D.R.P. 141 516 verbessern.

Nitro-aminophenolmethyläther $OCH_3 . NO_2 . NH_2$ = 1.3.5 gibt nach D.R.P. 222 062, 1909 [M] mit β-Naphtol einen wasserunlöslichen gelben Monoazofarbstoff, im Gegensatz zu den Isomeren, die rote Nuancen liefern. Besonders geeignet soll der Farbstoff für direkten Druck auf Baumwolle in Verbindung mit Oxydationsätze sein, daneben kann er aber auch zur Farblackdarstellung verwendet werden.

Nitro-aminokresolmethyläther ($NH_2 . CH_3 . NO_2 . OCH_3$ = 1.3.4.6) gibt in der β-Naphtol-Kombination leuchtend blaurote Lacke von guter Licht-, Wasser- und Ölechtheit (D.R.P. 215 371, 1908 [A] = Fr. Pat. 399 132, 1909 [A]).

Nitro-Chlor-m-Anisidin der Formel $NH_2 . OCH_3 . NO_2 . Cl$ = 1.3.4.6 gibt als β-Naphtolazofarbstoff nach D.R.P. 216 417, 1908 [A] leuchtend orangerote, wasser- und ölechte Lacke von hoher Lichtechtheit.

Ein Überblick über die Patente dieser Gruppe, die nach ihrem bekanntesten Vertreter gewöhnlich p-Nitranilinrotgruppe genannt wird, läßt erkennen, daß die wertvollsten Farbstoffe erhalten werden aus zwei- oder mehrfach substituierten Anilinderivaten, in denen mindestens eine negative Gruppe in o-Stellung zur Aminogruppe, also auch zur Azogruppe des fertigen Farbstoffes steht (Nitrotoluidinrot usw.). Ein zweiter negativer Substituent besetzt dann meist die o_1- oder die p-Stellung (s. Dinitranilin); bleibt bei zwei negativen Substituenten die o-Stellung frei, so stehen die beiden fast stets untereinander in o-Stellung. Häufung von negativen Gruppen macht im allgemeinen gelber, licht-, öl- und sublimationsechter. Die Lackdarstellung erfolgt gewöhnlich durch einfaches Mischen mit dem Substrat, wiewohl einzelne Farbstoffe dieser Reihe wohl zur Lackbildung befähigt sind.

e) Neben Chlor- oder Nitrogruppen enthält das mit β-Naphtol kombinierte Benzolderivat die Sulfogruppe.

Nach ihrem bekanntesten Vertreter wird diese Klasse gewöhnlich als Lackrotgruppe bezeichnet. Die hierher gehörigen Azofarbstoffe sind regelrechte Säurefarbstoffe; die Lackbildung erfolgt dementsprechend durch doppelte Umsetzung, meist mittels Chlorbaryum usw., im Gegensatz zu den Farbstoffen der vorhergehenden Klasse, die meist nur mit Substrat gemischt werden.

Chloranilinsulfosäure als erste Komponente (NH_2 . Cl . SO_3H = 1 . 3 . 6) nennt das D.R.P. 186 257, 1904 [A] (Fr. P. 354 676 [A]). Der Farbstoff (Permanentorange R) gibt lebhaft orange gefärbte, wasser- und ölechte Lacke von hoher Lichtechtheit. Das ältere Patent 135 842*, 1901 [B] betrifft die entsprechende Kombination mit 4-Chloranilin-5- bzw. 6-Sulfosäure, die Verlackung selbst schützte das D.R.P. 145 912*, 1901 [B]. Die Lacke sind lebhaft gelbrot, wasser-, sprit- und lichtecht, der Farbstoff aus der 6-Sulfosäure ist wesentlich röter als der aus der 5-Säure, der dem nitrierten Produkt des D.R.P. 132 968* (s. u.) mehr gleichkommt.

Chlortoluidinsulfosäuren nennt eine Reihe von Patenten. Eine o-Chlor-m-Toluidin-p-Sulfosäure (CH_3 . NH_2 . Cl . SO_3H = 1.3.6.4) gibt nach D.R.P. 145908, 1902 [M], mit β-Naphtol kombiniert, einen Farbstoff, dessen lebhaft rote Lacke gut licht- und wasserecht sind (Lackrot C?), ähnlich eine Kombination mit o-Chlor-p-Toluidinsulfosäure nach D.R.P. 175 378, 1904 der [B]. Besonders wird die Kalkechtheit hervorgehoben. Die Lichtechtheit ist nicht allzu groß. (S. a. Fr. P. 348248 [B]: CH_3 . NH_2 . Cl . SO_3H = 1.4.2.5 (?)). Endlich nennt das D.R.P. 218 370, 1908 [B] (= Fr. P. 398 602, 1909 [B], V.St.Am. P. 935 371, 1909) die isomere 1.2.3.5-Säure, die lichtechtere Farbstoffe liefern soll als die der Patente 145 908 und 175 378. Sie enthält zum Unterschiede gegen diese Chlor- und Methylgruppe in o-, die Sulfogruppe in p-Stellung zur Aminogruppe. Die Lacke sind orangerot, von hoher Lichtechtheit und großer Deckkraft, wasser-, sprit- und ölecht. Ähnlich gute Resultate soll Kombination mit β-Naphtolsulfosäuren geben.

Chloranisidin- und Chlorphenetidinsulfosäure (OR . Cl . NH_2 . SO_3H = 1.2.4.5) als β-Naphtolkomponente schützt das

D.R.P. 198 469, 1905 [A]. Die Lacke sind schön scharlachrot (zum Unterschied gegen D.R.P. 146 655), licht- und kalkecht.

Während die neueren Patente dieser Klasse vorwiegend die Verwendung halogenhaltiger Amine behandeln, sind die älteren Farbstoffe unter Anwendung von diazotierter

Nitranilinsulfosäure kombiniert. Einer der bekanntesten und bewährtesten Lackfarbstoffe, das Lackrot P der Höchster Farbwerke, gehört hierher. Seine Darstellung erfolgt nach D.R.P. 128 456, 1901 [M] aus diazot. p-Nitranilin-o-Sulfosäure und β-Naphtol. Näheres über diesen Farbstoff, der der ganzen Gruppe den Namen gegeben hat, s. d. Viel weniger wertvoll, aber auch von guten Eigenschaften, ist der isomere Farbstoff des D.R.P. 129 539, 1901 [M] aus o-Nitranilin-p-Sulfosäure (Echtorange O [M], s. d.). Der Farbstoff selbst ist wasserlöslich, die Lacke sind orange und von viel geringerer Lichtechtheit. Eine dritte isomere Kombination betraf die Pat.-Anm. B. 30 596 [B], die die Anwendung von p-Nitranilin-m-Sulfosäure nannte. Die β-Naphtol-Kombination sollte reine, unlösliche, denen aus Lackrot P mindestens gleichkommende Lacke ergeben.

Wesentlich ist bei all diesen Farbstoffen die Gegenwart von Chlor-, Nitro- oder Sulfogruppen in o- oder wenigstens in p-Stellung zur Azogruppe.

Dichloranilinsulfosäure: Das D.R.P. 162 635, 1904 der [B] schützt die Kombination von 3.4-Dichloranilin-5-bzw. 6-Sulfosäure mit β-Naphtol zu Farbstoffen, deren Lacke besonders lichtecht, gut wasser- und kalkecht sind.

4. Chlor-3. nitro-anilin-6. Sulfosäure nennt das D.R.P 132 968, 1901 [B], das sich mit dem D.R.P. 145 911*, 1901 [B] deckt. Die Lacke sind nach Angabe des Patentes leuchtend scharlachrot, säure- und alkaliecht und bei guter Lichtechtheit vor allem sehr schwer löslich. Lebhafter sind entsprechende Farbstoffe ohne die Nitrogruppe, s. ob. D.R.P. 135 842* und D.R.P. 145 912*.

3. Chlor-6. nitro-anilin-4. Sulfosäure gibt nach D.R.P. 204 574, 1908 [B] mit β-Naphtol gelbrote Monoazofarbstoffe, deren Lacke öl-, sprit-, kalk-, hitze- und sehr lichtecht sind bei guter Deckkraft; viel lichtechter als die Isomeren aus der 4.3.6-Säure. (Der Zusatz D.R.P. 206 463, 1908 [B] dehnt das Verfahren aus auf die Kombination mit R-Salz und mit Schäffersalz, welches den

gelbsten Lack liefert, s. sp.) Analog ist das Fr. P. 391 155, das Haupt- und Zusatzpatent vereinigt.

Die Sulfogruppe in der Seitenkette trägt der Farbstoff aus o-Dichloranilinhomosulfosäure und β-Naphtol, dessen Lacke nach D.R.P. 163 055*, 1904 [M] bei hoher Lichtechtheit klare rote Nuance zeigen. Von allen Farbstoffen dieser Gruppe ist unstreitig der wichtigste Lackrot P [M].

f) Das mit β-Naphtol kombinierte Benzolderivat trägt die Carboxylgruppe:

o-Aminobenzoesäure (Anthranilsäure) selbst liefert mit β-Naphtol das Lackrot D [M], D.R.P. 189 023, 1905 [M], das beschrieben wird als auffallend leuchtend scharlachrot, im durchfallenden Lichte und in dünner Schicht blaurot, hervorragend licht-, wasser-, sprit- und kalkecht. (Die Ölechtheit ist nicht unbedingt zuverlässig, auch die Lichtechtheit nähert sich mehr der des Litholrot R.)

Anthranilsäure-Alkylester als Naphtolkomponente betrifft das D.R.P. 154 871*, 1903 [B]; die Lacke sind bei leuchtend gelbroter Nuance gut kalk-, licht- und wasserecht. Der entsprechende Farbstoff aus diazotierter

Nitroanthranilsäure (p-Nitranilin-o-carbonsäure), nach Heumann IV, 2, S. 2451 das erste zur Darstellung von Lackfarbstoffen angewendete Anthranilsäurederivat, gibt, wie dort angeführt, nach der Patentanmeldung K 22 082 lebhaft gelbrote, gut lichtechte Lacke. 3-Nitro-4-amino-benzoesäureester geben nach Anm. B 51 875, 1908 [B] für Lacke sehr brauchbare β-Naphtolfarbstoffe von guter Lichtechtheit. Einigen Wert sollte auch nach D.R.P. 152 953*, 1903 [K] eine

Nitrosulfoanthranilsäure (siehe D.R.P. 138 188 [K]) als β-Naphtolkomponente haben; der Baryumlack wird als lebhaft rot und hervorragend lichtecht bei guter Wasserechtheit der Lacke beschrieben. Die betreffende

Sulfoanthranilsäure selbst liefert weniger echte Lacke, besonders in bezug auf Wasserechtheit.

Hohe Bedeutung hat keiner der hierher gehörenden Farbstoffe erlangt; viel wichtiger ist eine R.-Salz-Kombination der Anthranilsäure geworden. (S. d.)

2. Diazotiertes Naphtalinderivat mit β-Naphtol.

a) Naphtylamin:

Die bekannten älteren Farbstoffe dieser Gruppe, wie α-Naphtylaminbordeaux, β-Naphtylaminrot usw. s. Heumann IV, 1, S. 1004 ff. Hierher gehören noch die Höchster Pigmentbordeauxmarken, auch Autolrot RLP der [B]. Wegen mangelnder Sprit- und Ölechtheit (die Farben schlagen stark durch) ist die Anwendung all dieser Farbstoffe eine beschränkte.

b) Naphtylaminsulfosäuren:

Ganz anders sind die Eigenschaften, falls das Aminmolekül an passender Stelle die Sulfogruppe enthält.

2-Naphtylamin-1-Sulfosäure liefert mit β-Naphtol einen der Hauptfarbstoffe der Pigmentfarbenindustrie, das von P. Julius (1899) gefundene Litholrot R der [B] (D.R.P. 112 833, 1899, E. P. 25 511, 1899, V.St.Am. P. 650 757, Fr. P. 297 330). S. a. Heumann IV, 1, S. 14; 2, S. 2461.

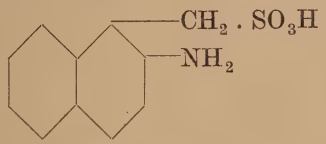
Zur Zeit seiner Einführung besaß Litholrot R keinen Konkurrenten; die Unlöslichkeit seiner Lacke und die relativ hohe Lichtechtheit machten es den damaligen Ponceaux weit überlegen. Dazu kam die einfache Verarbeitungsweise und die starke Deckkraft gegenüber den schwach deckenden Ponceauxlacken. Auch heute noch ist Litholrot R einer der meistverwendeten Lackfarbstoffe, trotzdem die Lichtechtheit erheblich hinter der seitdem aufgefundener neuer Farbstoffe wie Lackrot P, Pigmentscharlach 3 B, m-Nitro-p-Toluidinrot und seiner Verwandten usw. zurückbleibt. Die reine lebhafte Nuance seiner Lacke bei völliger Sprit-, Öl-, Wasser- und Alkaliechtheit und verhältnismäßig niedrigem Preise sichern dem Farbstoff ein ausgedehntes Anwendungsgebiet.

Eine ähnliche Kombination ist Litholrot 3 B [B] (s. d.). Die Isomeren des Litholrots schützte die [B] durch das D.R.P. 120322, 1900, das an Stelle der für Litholrot R verwendeten $\beta_1.\alpha_1$-Säure die β_1-Naphtylamin-α_3-, α_4-, β_3- und β_4-Sulfosäure nennt. Die Lacke sind im allgemeinen gelbstichiger als die der $\beta_1.\alpha_1$-Sulfosäure; von den Farbstoffen hat keiner größere Bedeutung erlangt.

β-Naphtylamindisulfosäure 2.1.5, die also ebenfalls eine Sulfogruppe in o-Stellung zur Aminogruppe trägt, liefert nach dem D.R.P. 139 909*, 1902 [B] ebenfalls gelbere Lacke als Litholrot, die fast ebenso wasserecht, durch die zweite Sulfogruppe aber etwas weniger lichtecht sind. Die Alkalisalze sind im Gegensatz zu denen des Litholrots leicht in Wasser löslich.

α-Naphtylamindisulfosäure 1.3.8 gibt nach D.R.P. 156 004*, 1903 [By] im β-Naphtolfarbstoff blaurote Lacke von erheblich höherer Lichtechtheit gegenüber denen aus der 2.1.5-Säure des vorigen Patentes, und auch gegen die entsprechend aus 1.3-Mono-, 1.3.6- oder 1.3.7-Disulfosäure dargestellten, so daß die peri-Stellung von Azo- und Sulfogruppe von ähnlich günstiger Wirkung zu sein scheint wie vielfach die o-Stellung (S. a. Heumann IV, 2, S. 2448.)

Die Sulfogruppe in der Seitenkette zeigt die Aminonaphtylmethansulfosäure der Formel



(ein Analogon der Dichloranilinhomosulfosäure des D.R.P. 163 055*), die nach D.R.P. 134 345, 1901 [B] mit β-Naphtolnatrium einen Azofarbstoff liefert, der selbst in Form der Alkalisalze in Wasser so gut wie unlöslich ist. Die Lacke zeigen schöne blaurote Nuance und sind gut licht- und säureecht, vor allem natürlich vorzüglich wasserecht. Das D.R.P. 135 843, 1901 [B] schützt die Darstellung dieser Lacke.

Der wertvollste Farbstoff dieser Gruppe (2) ist Litholrot R.

Gegen β-Naphtol treten alle anderen nicht sulfierten oder carboxylierten Naphtalinderivate weit zurück, höchstens ist zu nennen

Dioxynaphtalin als zweite Komponente. Das Franz. Pat. 361 532, 1905 [A] schützt als Komponente für Lackfarbstoffe 2.7-Dioxynaphtalin, in dem eine Hydroxylgruppe durch ein Radikal substituiert ist. Als diazotierte Amine werden genannt p-Anisidin-Sulfosäure, p-Nitranilin-Sulfosäure und Naphtylamin-Sulfosäuren, besonders die mit o-ständiger Sulfogruppe, wie 2.1-

Säure usw. Die Nuancen sind gelbrot bis purpurn, die Lacke werden als wasser-, öl- und lackecht hervorgehoben.

B. Naphtolsulfosäuren als zweite Komponente.

Die alten Ponceaulacke, deren Farbstoffe vorwiegend aus Xylidin und ähnlichen Aminen mit Naphtolsulfosäuren kombiniert waren, genügten, wie schon oben erwähnt, in bezug auf Licht- und Wasserechtheit nur sehr bescheidenen Ansprüchen. Neuere Patente auf diesem Gebiete brachten Farbstoffe von bedeutend besseren Echtheitseigenschaften. Am meisten verwendet wird zu derartigen Kombinationen bekanntlich die 2-Naphtol-3.6-disulfosäure, gewöhnlich R-Säure genannt. Ihre Azoderivate mögen daher zunächst gesondert aufgeführt werden.

I. β-Naphtoldisulfosäure R als zweite Komponente.

1. Diazotiertes Benzolderivat mit R-Säure.

a) Das diazotierte Benzolderivat enthält weder Halogen noch Nitrogruppen.

Von derartigen Monoazofarbstoffen sind nur wenige von Interesse, da weitaus die meisten Chlor- oder Nitrogruppen enthalten. Zu erwähnen ist als erste Komponente

Benzoyl-p-phenylendiaminsulfosäure des D.R.P. 210471, 1908 [B], deren R-Salz-Farbstoff nach D.R.P. 215859, 1908 [B], Zus. z. 210471, bordeaux- bis violettrote Lacke von guten Eigenschaften gibt. — Besonders wertvoll ist die R-Salz-Kombination mit Anthranilsäure (Pigmentscharlach 3 B [M], s. unter d.).

b) Das mit R-Salz kombinierte Benzolderivat enthält Chlor- oder Nitrogruppen als negative Substituenten, keine Sulfo- oder Carboxylgruppen.

Chloranilin: Das D.R.P. 162636*, 1904 [B] schützt die p-Chloranilin-R-Salz-Kupplung; der Baryumlack wird als intensiv bläulichrot, sehr gut deckend, vorzüglich lichtecht (?) beschrieben. Als ungeeignete Aminkomponenten zu R-Salz werden genannt p-substituierte Aniline mit Methyl-, Methoxy-, Nitrogruppen, o- und m-Chloranilin.

Chlortoluidin ($CH_3 . Cl . NH_2 = 1.2.4$): Die entsprechende Kupplung nennt D.R.P. 162117*, 1904 [B]. Die Lacke sind nach

dem (inzwischen wieder gelöschten) Patente erheblich lichtechter und feuriger als die der Xylidin- und Cumidinponceaux; dagegen ist der Farbstoff aus der 1.3.4-Base wertlos.

Chloranisidin: Fr. Pat. 354 649 [A] nennt o-Chlor-p-Anisidin.

Chlorphenetidin: Fr. Pat. 354 649 [A] nennt o-Chlor-p-Phenetidin.

Nitro-m-xylidin: s. u. D.R.P. 161 922* [B].

Di- und Trichloranilin: Die [B] führte in einer Reihe von Patenten (D.R.P. 160 788*, 1904, 161 922*, 1904, 175 396*, 1904) für die Kupplung von p-substituierten Anilinderivaten mit R-Salz geltende Gesetzmäßigkeiten an. (S. a. Heumann IV, 2, S. 2454 f.) Wesentlich für Lichtechtheit und möglichst lebhafte (blaurote) Nuance der Lacke sei demnach bei allen von p-Chloranilin, p-Toluidin und p-Anisidin sich ableitenden Basen (Methyl-, Methoxyl-, Chlor- oder Nitroderivaten) bei zwei Substituenten die o-Stellung derselben zueinander, also die 3.4-Stellung zur Aminogruppe. Ein dritter Substituent (Cl, CH_3) wirkt dann in o-Stellung zur Aminogruppe am günstigsten. Andere Stellungen der drei Substituenten führen zu Farbstoffen, deren Lacke meist von mäßiger Nuance und vor allem wenig lichtecht sind. Zum Beispiel sind nach D.R.P. 160 788* die Lacke aus 1.2.4- oder 1.2.5-Dichloranilin-R-Salz wegen ihrer geringen Lichtechtheit wertlos, während 1.3.4-Dichloranilin bei entsprechender Verarbeitung zu lebhaft blauroten, schwer löslichen, sehr lichtechten Lacken führe. Ähnlich, führt D.R.P. 161 922* aus, seien R-Salz-1.2.4.6-Trichloranilinlacke orangefarbig und nicht lichtecht, dagegen entsprechende 1.3.4.6-Abkömmlinge lebhaft bläulichrot und ebenfalls sehr gut lichtecht und schwer löslich. Wertvolle Lacke geben auch die R-Salz-Kupplungen aus

Chlornitranilin $NH_2 . Cl . NO_2 = 1.3.4$,

Nitro-m-Xylidin $CH_3 . CH_3 . NH_2 . NO_2 = 1.3.4.6$,

Dichlortoluidin $CH_3 . Cl . Cl . NH_2 = 1.2.5.4$,

welche unter die im verallgemeinernden Patent D.R.P. 175 396*, 1904 der [B] genannten Basen zählen.

Dichloranilinhomosulfosäure $NH_2 . Cl . Cl . (CH_2 . SO_3H) = 1.3.4.6$ gibt nach Anm. F 19 216 [M] einen lichtechte rote Lacke liefernden Azofarbstoff, so daß die von der [B] betonte Regel auch für derartige Körper zu gelten scheint.

Immerhin hat von allen Farbstoffen dieser Gruppe (b) kein einziger größere technische Bedeutung erlangt.

c) Das mit R-Salz kombinierte Benzolderivat enthält neben Chlor- oder Nitrogruppen die Sulfogruppe.

Hierher zählt zunächst die eben genannte Kombination, dann die aus

3.4-Dichloranilinsulfosäure nach D.R.P. 165 823*, 1904 [M] erhaltene, die gelbstichig rote, in der Lichtechtheit weit über Ponceaulacken stehende Lacke liefern soll.

3-Chlor-6-nitranilin-4-Sulfosäure schützt das D.R.P. 206 463, 1908 [B], Zus. zu 204 574 [B]. Sie liefert, wie auch mit β-Naphtol oder Schäffersalz, in der R-Salz-Kombination lebhaft orangefarbige, gut deckende, sprit-, öl-, kalk-, hitze- und lichtechte Lacke. Auch hier bestätigt sich die von der [B] gegebene Regel.

d) Das mit R-Salz kombinierte Benzolderivat enthält die Carboxylgruppe.

Anthranilsäure liefert mit R-Salz einen der wertvollsten Lackfarbstoffe (Pigmentscharlach 3 B [M], D.R.P. 141 257, 1902 [M]). Die Lichtechtheit der Lacke nähert sich der von Alizarinlacken, Sprit- und Ölechtheit sind vorzüglich, auch die Wasserechtheit sehr gut. Nur die Echtheit gegen Alkalien und Säuren läßt zu wünschen übrig. (S. a. unter Pigmentscharlach 3 B.)

p-Nitranilin-o-carbonsäure betraf eine Patentanm. K 27 989; die Lacke sind gelbrot, sehr licht- und wasserecht.

2. Diazotiertes Naphtalinderivat mit R-Säure.

2-Naphtylamin-3.6-disulfosäure als R-Salz-Komponente nennt das D.R.P. 157 508*, 1903 [By]. Die Lacke sollen gegen die des β-Naphtolfarbstoffes und gegen Isomere erheblich lichtechter sein.

β-Naphtylaminpolysulfosäuren schützte zur Kombination mit R-Salz das D.R.P. 162 180*, 1904 [K]; die Lacke werden als sehr licht- und wasserecht bezeichnet und sollen in der Lichtechtheit die entsprechenden β-Naphtolfarbstoffe erheblich übertreffen.

3. Diazotiertes Anthracenderivat mit R-Säure.

S. unter II. Naphtolsulfosäuren D.R.P. 152 661*, 161 151* [By].

II. Als zweite Komponente andere Naphtolsulfosäuren als R-Säure.

1.5-Naphtolsulfosäure gibt nach D.R.P. 167 497, 1904 [By] (= Fr. Pat. 349587), mit diazot. o-Toluidin oder o-Anisidin gekuppelt, lichtechte Lacke, während 1.3-, 1.4-, 1.6- und 1.7-Säure unechte Lacke liefern.

2.6-Naphtolsulfosäure führt, mit o- oder p-Nitranilin kombiniert, nach D.R.P. 206 881, 1906 [M] (V.St.Am. Pat. 888 981, 1908 (O. Ernst, C. Pretzell u. [M]) f. o-Nitranilin-Kupplung) zu klar orange- bis scharlachroten Lacken von guter Deckkraft und hoher Lichtechtheit. Das Patent nennt auch die Bildung von Farbstoff und Farblack in einer Operation. Die schon als β-Naphtol- und R-Salz-Komponente wiederholt genannte 3-Chlor-6-Nitranilin-4-Sulfosäure gibt, ebenfalls mit Schäfferscher Säure gekuppelt, nach D.R.P. 206 463 [B], Zusatz zu 204 574, lebhaft stark gelborange gefärbte, öl-, sprit-, kalk-, hitze- und lichtechte Lacke. Die entsprechenden Produkte aus β-Naphtol oder R-Salz sind weniger stark gelbstichig. Mit diazot. Anthranilsäure gibt nach D.R.P. 152 552*, 1903 (By] 1.3.6-Naphtoldisulfosäure einen Farbstoff, dessen Lacke erheblich lichtechter sind als die der gewöhnlichen Naphtolsulfosäure-Azofarbstoffe, ebenfalls mit Anthranilsäure liefert die 2.6-Säure nach D.R.P. 175 828, 1905 [M] (= Fr. P. 366 110, 1906) den Zwillingsfarbstoff zu Pigmentscharlach 3 B, die G-Marke, erheblich gelber und nicht ganz so lichtecht wie der R-Salz-Farbstoff, aber auch von sehr guten Eigenschaften (s. unter Pigmentscharlach G). Aus

α-Naphtolsulfosäure 1.3,-disulfosäure 1.3.6 und -trisulfosäure 1.3.6.8 einerseits, diazot. Benzoyl-p-phenylendiaminmonosulfosäure $NH_2 . SO_3H . (NH . CO . C_6H_5)$ = 1.2.4, die auch im Benzoylrest substituiert sein kann, andrerseits, werden nach D.R.P. 210 471, 1908 [B] [Fr. P. 398 969, 1909, E. P. 25 311, 1908, V. St. Am. P. 936 951, 1909, (O. Schmidt u. [B]), Azofarbstoffe erhalten, deren bordeaux- bis violettrote Lacke ziemlich hohe Lichtechtheit zeigen. Hierher gehören wohl die Echtlackbordeauxmarken der [B], s. d. Die entspr. R-Salz-Kombinationen betr. D.R.P. 215 859, 1908 [B].

α-Naphtol-4.8-disulfosäure als Komponente schützt das D.R.P. 161 424*, 1904 [M], das sich auf die Darstellung der betreffenden Lacke bezieht.

β-Naphtol-trisulfosäure 2.3.6.8 gibt nach D.P.Anm. F. 18 438 [By] mit p-Chloranilin orangefarbige, gut lichtechte Lacke, während dieselbe Base mit R-Salz, o- oder m-Chloranilin mit der 2.3.6.8-Säure viel weniger echte Lacke geben. Die Kupplung mit m-Aminobenzoesäure zu gut lichtechte Orangelacke liefernden Farbstoffen betrifft F. 17 644 [By].

Naphtolsulfosäuren, mit Anilin-o-sulfosäuren, Derivaten und Homologen kombiniert, führen nach F. 17 636 [By] zu lichtechten Lacken, während die isomeren m- und p-Säuren weniger lichtechte Lacke geben.

Acidylierte 1.8-Aminonaphtolsulfosäuren als Lack-Komponente schützt das D.R.P. 180 089, 1904 [By] (Franz. Pat. 348426); die Lacke sollen viel lebhafter sein als bei nicht acidylierter Komponente. — Endlich behandelt das D.R.P. 160 172*, 1903 [By] die Darstellung von Farblacken aus Azofarbstoffen, deren zweite Komponente

1.8-Alkyloxynaphtol-3.6-Disulfosäure ist, bei o-Chloranilin, p-Toluidin-o-Sulfosäure, 2-Naphtylamin-6.8-disulfosäure usw. als erster. Man erhält feurig rote bis blaurote spritechte Lacke von eosinlackähnlicher Nuance, die gegenüber Eosinlacken den großen Vorzug der Fällbarkeit durch Erdalkalimetallsalze besitzen und außerdem erheblich lichtechter sind. Die Farbstoffe sind nicht näher bekannt geworden.

Naphtolsulfosäurefarbstoffe mit Aminoanthrachinonen und Sulfosäuren solcher behandeln die D.R.P. 152 661*, 1903 [By] und 161 151*, 1903 [By]. Es entstehen bordeaux-, blaubis braunrote Lacke von großer Lichtechtheit. (S. a. unter „Disazofarbstoffe".)

Weitaus der wichtigste Farbstoff der ganzen Gruppe B ist Pigmentscharlach 3 B [M].

C. Naphtylaminsulfosäuren als zweite Komponente.

Nach D.R.P. 217 277, 1908 [Griesh.] (Fr. Pat. 406 311, 1909) erhält man durch Kombination von diazot. Di- und Trichloranilinen, Mono-, Di- und Trichloranilinsulfosäuren mit 2.5- oder 2.6-Naphtylaminsulfosäure, oder 2.3.6- oder 2.5.7-Naphtylamindisulfosäuren Azofarbstoffe, deren Lacke, unter sich nur wenig verschieden, klare Orangenuancen von hoher Lichtechtheit zeigen, säure- und kalkecht sind.

D. Naphtolcarbonsäure als zweite Komponente.

In Betracht kommt fast ausschließlich die 2.3-Oxynaphtoesäure (216°), die zuerst durch die [A] für die Pigmentfarbentechnik nutzbar gemacht wurde. (Technische Lit. zur 2.3-Säure u. a. Heum. II, 1898, S. 675.)

1. Diazotiertes Benzolderivat mit β-Oxynaphtoesäure.

a) Unsulfierte Amine der Benzolreihe.

Die Kombination unsulfierter Amine der Benzolreihe mit β-Oxynaphtoesäure, bzw. die Darstellung von Farblacken aus den entsprechenden Farbstoffen, nennt das D.R.P. 145 913, 1902 [A]. Die erhaltenen Farblacke zeigen blaurote Nuance und werden als wasser-, licht- und ölecht bezeichnet. Hierher die Anilin-Kombination Brillantlackrot R. (S. d.) Die Lichtechtheit der Lacke dieses Farbstoffes übertrifft allerdings die von Ponceaulacken nicht wesentlich, auch die Ölechtheit ist nicht unbedingt zuverlässig.

b) Sulfierte Amine der Benzolreihe.

Das D.R.P. 145 914, 1902 [A] dehnt das Verfahren des D.R.P. 145 913 zunächst auf p-Nitranilinsulfosäure aus, das D.R.P. 145 915, 1903 [A] erweitert es dann allgemein auf die Darstellung von Lacken aus den durch Kombination der 2.3-Oxynaphtoesäure mit der Diazoverbindung eines sulfierten Amins der Benzolreihe erhaltenen Farbstoffen. Die Lacke werden als leuchtend rot, licht- und wasserecht beschrieben. Ausdrücklich genannt sind p-Nitranilin-o-sulfosäure (rote Lacke), p-Toluidin-o-Sulfosäure (blauere Lacke, hierher Permanentrot 4 B usw. (s. d.), m-Chloranilin-o-Sulfosäure (etwas gelber) und eine o-Aminophenyläthersulfosäure, die blauere Lacke gibt als die entsprechende β-Naphtol-Kombination der [B]. Das D.R.P. 151 205, 1903 [A] endlich schützt die Kupplung der 2.3-Oxynaphtoesäure mit p-substituierten Anilin-o-Sulfosäuren vom Typ $NH_2 . SO_3H . X = 1.2.4$, also wieder mit der Sulfogruppe in o-Stellung zur Aminogruppe; X kann hierbei Alkyl- oder Alkyloxygruppe oder ein negativer Substituent sein. Die Lacke sind tief blaustichig rot, vollständig wasser- und ölunlöslich und nach der Patentschrift von guter Lichtechtheit.

c) Anilincarbonsäuren.

Nachdem die Kombination von Anthranilsäure mit R-Salz einen äußerst wertvollen Farbstoff im Pigmentscharlach 3 B gibt, ebenso die β-Naphtol-Kombination ein sehr brauchbares Produkt im Lackrot D liefert, war der Anthranilsäure-Farbstoff der Oxynaphtoesäure natürlich von Interesse. Sein technischer Wert ist kein großer; das D.R.P. 216 698, 1906 [K. Merz] schützt die Darstellung von Lacken dieses Farbstoffes und seiner Verwandten (Komb. von Diazoanthranilsäure und beliebiger Kernsubstitutionsprodukte derselben außer Sulfoanthranilsäuren mit der 2.3-Säure). Die Lackdarstellung kann entweder zugleich mit der Kupplung, mit oder ohne Substrat, erfolgen, oder es können zunächst die betr. Alkalisalze zwecks späterer Lackbildung hergestellt werden. Das Patent hebt ausdrücklich die Ölunlöslichkeit der Lacke hervor und den Umstand, daß bisher als ölunlösliche Azofarben nur die Sulfogruppe enthaltende bekannt gewesen seien. (Den neueren Farbstoffen von der Konstitution Dinitranilin-β-Naphtol usw. wird in den betr. Patenten Ölechtheit zugesprochen.)

Als Zusatzpatent nennt dann das D.R.P. 219 499, 1906 (ausgeg. 1910) [K. Merz] die Verwendung von Anilin-m- oder p-Carbonsäure bzw. deren Kernsubstitutionsprodukten an Stelle der Anthranilsäure. Ein weiterer Zusatz, das D.R.P. 219 500, 1906 [K. Merz], erweitert das Verfahren der beiden Patente dahin, daß an Stelle der dort benützten beliebige andere aromatische Aminocarbonsäuren ohne Sulfogruppen treten, oder daß die β-Naphtolcarbonsäure (216°) durch beliebige andere keine Sulfogruppen enthaltende Oxycarbonsäuren ersetzt wird; eventuell kann die Carboxylgruppe auch erst nach vollendeter Kupplung aus entsprechenden sich leicht in sie umwandelnden (z. B. verseifenden) Substituenten gebildet werden.

Auf Farbstoffe derselben Gruppe bezieht sich das V.St.Am. Pat. 942 916 [W. König, Ohrdruf]: Es beansprucht die β-Oxynaphtoesäure-Kombination mit diazot. Carboxylsäuren der allgemeinen Formel $C_6X_4 . NH_2 . COOH$, wobei X Wasserstoff, Halogen, Nitro-, Alkyl- oder Alkyloxygruppe sein kann, und führt aus, daß diese Farbstoffe wider Erwarten vollkommen ölunlösliche Produkte gäben, da die Farbstoffe aus diazot. Anilincarbonsäuren mit β-Naphtol sowie aus diazot. Anilin mit Naphtolcarbonsäuren zu öllöslichen Lacken führten. Übermäßig störend

ist die Öllöslichkeit bei derartigen Farbstoffen (Lackrot D [M] bzw. Brillantlackrot R [M]) allerdings meist nicht.) Von Aminen werden besonders genannt Anthranilsäure, Anilin-m- und p-carbonsäure, p-Chloranilin-o- und m-carbonsäure, p-Nitranilin-o-carbonsäure und Aminoalkoxysalicylsäure. Die Farbstoffe bzw. Lacke werden beschrieben als öl- und spritecht, gut wasser- und lichtecht. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Farbstoffe blau.

Ein Verfahren zur Darstellung von Lacken dieser und der nächsten Gruppe betrifft das Fr. Pat. 370 957, 1906 [M]. Es schützt die Umwandlung von Azofarbstoffen aus diazot. Aminen und β-Oxynaphtoesäure in Lacke durch Umsetzung entweder der freien Azofarbsäure mit den Erdalkalisalzen schwacher Säuren (Kohlensäure und alle organischen Carbonsäuren, bes. die höheren Fettsäuren wie Stearin-, Olein-, Ricinusöl-Säure) oder der Farbalkalisalze mit löslichen Erdalkalisalzen bei höherer Temperatur und bei Gegenwart geeigneter, z. B. ölsaurer Erdalkalisalze. Als Amine nennt das Beispiel p-Nitranilin und m-Xylidin. (Die älteren Patente schützten vorwiegend die Lackbildung aus den Alkalifarbsalzen mit Metallsalzen, -Oxyden oder -Hydroxyden).

2. Diazotiertes Naphtalinderivat mit β-Oxynaphtoesäure.

2-Naphtylamin-1-Sulfosäure gibt nach D.R.P. 205080, 1906 [M] (Fr. Pat. 385 570, 1907, V.St.Am. Pat. 858 065, 1907, E. P. 7531, 1907) mit β-Oxynaphtoesäure einen Farbstoff, dessen Lacke ein sehr reines Blaurot von guter Lichtechtheit zeigen. Besonders lichtecht ist der Kalklack (wie auch bei Permanentrot 4 B, s. d.). Der Farbstoff stellt seiner Konstitution nach ein im Naphtolkern o-carboxyliertes Litholrot dar; die Nuance seiner Lacke ist wesentlich blauer als die entsprechender Litholrotlacke.

2-Naphtylamin-8-Sulfosäure als erste Komponente zur selben Säure nennt das D.R.P. 213 499, 1907 [K. Merz] (Franz. Pat. 392 914, 1908, V.St.Am. Pat. 908 580, 1909 (W. König und K. Merz), E. P. 16 372, 1908). Der Baryumlack wird als feurig bläulichrot beschrieben, wesentlich echter als die entsprechenden Lacke der isomeren Farbstoffe, die außerdem nur trübe und schmutzige Nuancen zeigen sollen. Der Calciumlack, ein schönes reines Bordeaux, soll ebenfalls wesentlich echter sein als der aus 2.1-Säure des obigen Patentes stammende und die viel trüberen der Derivate aus 2.5-Säure, 2.6- oder 2.7-Säure. — In diesem Falle würde

also die o-Stellung von Azo- und Sulfogruppe nicht die bevorzugte sein. Eine Naphtylaminsulfosäure-Oxynaphtoesäure-Kupplung ist z. B. Lackbordeaux B [M]. Blaurote Nuanzen liefert auch die Aminonaphtylmethansulfosäure des D.R.P. 163664*, 1904 [M].

Ein Rückblick auf die Oxynaphtoesäuregruppe zeigt, daß ihr sehr brauchbare Farbstoffe angehören. Am wertvollsten dürfte Permanentrot 4 B (Litholrubin B) in der Calciumfällung sein, daneben einzelne Lacke besonders von Lackbordeaux B und eventuell Isomeren; die Nuance ist hier durch Verwendung von Naphtalinderivaten vertieft. Die Lichtechtheit der meisten Lacke dieser Gruppe steht nicht erheblich über der von Litholrot R; die keine Sulfogruppe enthaltenden Farbstoffe geben meist noch mehr oder weniger öllösliche Lacke, ebenso jene mit nur einer Carboxylgruppe. Nach den Ausführungen der betr. Patente ist dieser Mangel behoben, falls man für beide Komponenten carboxylhaltige Verbindungen benützt; doch sind die betreffenden Farbstoffe noch nicht weiter bekannt geworden.

Derivate der Oxynaphtoesäure (Lit. über solche z. B. Heumann II, 1898, Tab. zu S. 673) sind in den Lackfarbstoffpatenten bisher nicht genannt.

2. Gruppe.

Naphtalinderivate als zweite Komponente.

A. β-Naphtol als zweite Komponente.

D.R.P. 112833 [B] vom 17. Dezember 1899 ab.

V. z. D. roter Farblacke mittels des durch Kombination von β_1-Naphtylamin-a_1-sulfosäure und β-Naphtol erhaltenen Azofarbstoffes.

Pat.-Anspr. V. z. D. bläulichroter unlöslicher Farblacke aus dem durch Kombination von diazotierter β_1-Naphtylamin-a_1-sulfosäure mit β-Naphtol entstehenden Farbstoff, darin bestehend, daß man entweder die Alkalisalze bzw. das Ammoniaksalz desselben oder die freie Farbsäure in wässeriger Lösung bzw. Suspension in der Hitze mit suspendierten Metalloxyden, -hydroxyden oder -carbonaten oder aber mit Metallsalzlösungen behandelt.

D.R.P. 120322 [B] vom 16. Januar 1900 ab; Zusatz zu 112833.

V. z. D. roter Farblacke aus β-Naphtylaminmonosulfosäuren und β-Naphtol.

Pat.-Anspr. Abänderung in dem Verfahren des Pat. 112 833 zur Darstellung roter, unlöslicher Farblacke, darin bestehend, daß man an Stelle des dort verwendeten Azofarbstoffes aus diazotierter β_1-Naphtylamin-α_1-sulfosäure und β-Naphtol hier die entsprechenden Kombinationen aus den Diazoverbindungen der folgenden β-Naphtylaminsulfosäuren benutzt:

β_1-Naphtylamin-α_3-sulfosäure,
β_1-Naphtylamin-α_4-sulfosäure,
β_1-Naphtylamin-β_3-sulfosäure,
β_1-Naphtylamin-β_4-sulfosäure.

D.R.P. 128 456 [M] vom 5. Mai 1901 ab.

V. z. D. eines roten, zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffes aus p-Nitranilin-o-sulfosäure.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines roten, zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man diazotierte p-Nitranilin-o-sulfosäure mit β-Naphtol vereinigt.

D.R.P. 129 539 [M] vom 7. August 1901 ab; Zusatz zu 128 456.

V. z. D. eines rotgelben, zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffes aus o-Nitranilin-p-sulfosäure.

Pat.-Anspr. Abänderung des durch Pat. 128 456 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man die dort verwendete p-Nitranilin-o-sulfosäure hier durch die isomere o-Nitranilin-p-sulfosäure ersetzt.

D.R.P. 132 968* [B] vom 10. September 1901 ab.

V. z. D. eines besonders zur Farblackbereitung geeigneten roten Monoazofarbstoffes aus 4-Chlor-3-nitroanilin-6-sulfosäure und β-Naphtol.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines durch die Unlöslichkeit bzw. Schwerlöslichkeit seiner Salze in Wasser charakterisierten, sulfierten, roten Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man diazotierte 4-Chlor-3-nitranilin-6-sulfosäure mit β-Naphtol kombiniert.

D.R.P. 134 345 [B] vom 12. November 1901 ab.

V. z. D. eines roten, für die Farblackfabrikation besonders geeigneten Monoazofarbstoffes aus 2-Amino-1-naphtylmethansulfosäure und β-Naphtol.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines durch die Unlöslichkeit bzw. Schwerlöslichkeit seiner Salze in Wasser charakterisierten,

sulfierten, roten Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die 2-Amino-1-naphtylmethansulfosäure nach dem Diazotieren mit β-Naphtol kombiniert.

D.R.P. 135 842* [B] vom 10. November 1901 ab; Zusatz zu 132968.

V. z. D. roter, besonders zur Farblackbereitung geeigneter Monoazofarbstoffe aus 4-Chloranilin-5- bzw. 6-sulfosäure und β-Naphtol.

Pat.-Anspr. Abänderung in dem Verfahren des Pat. 132968, darin bestehend, daß man anstatt diazotierter 4-Chlor-3-nitranilin-6-sulfosäure hier 4-Chloranilin-5- bzw. 6-sulfosäure oder ein Gemisch derselben mit β-Naphtol kombiniert.

D.R.P. 135 843 [B] vom 12. November 1901 ab.

V. z. D. blauroter Farblacke.

Pat.-Anspr. V. z. D. blauroter, unlöslicher Farblacke aus dem durch Kombination von diazotierter β_1-Amino-α_1-naphtylmethansulfosäure mit β-Naphtol entstehenden Farbstoff, darin bestehend, daß man die Alkalisalze bzw. das Ammoniaksalz oder die freie Farbsäure in wässeriger Lösung bzw. Suspension in der Hitze mit suspendierten Metalloxyden, -hydroxyden oder -carbonaten oder Metallsalzlösungen behandelt.

D.R.P. 139 909* [B] vom 22. Januar 1902 ab.

V. z. D. gelbroter Farblacke.

Pat.-Anspr. V. z. D. gelbroter Farblacke, darin bestehend, daß man den aus β-Naphtylamindisulfosäure 2.1.5 nach dem Diazotieren derselben mit β-Naphtol erhaltenen Farbstoff nach dem Verfahren des Pat. 112 833 in Farblacke überführt.

D.R.P. 141 516 [M] vom 3. Mai 1902 ab.

V. z. D. wasserunlöslicher Monoazofarbstoffe aus β-Naphtol und Aminophenolbenzyläther bzw. Aminokresolbenzyläther.

Pat.-Anspr. V. z. D. wasserunlöslicher echter Azofarbstoffe in der Färberei, Druckerei und Lackfabrikation, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der Aminophenolbenzyläther bzw. der Aminokresolbenzyläther auf der Faser oder bei Anwesenheit eines Substrats oder auch ohne ein solches in üblicher Weise mit β-Naphtol kuppelt.

D.R.P. 142 061 [M] vom 10. Oktober 1902 ab; Zusatz zu 141 516.

V. z. D. wasserunlöslicher Azofarbstoffe aus β-Naphtol- und Aminophenol(kresol)chlorbenzyläthern.

Pat.-Anspr. Abänderung des durch Pat. 141 516 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß an Stelle der Aminophenolbenzyläther hier die Aminophenolchlorbenzyläther verwendet werden.

D.R.P. 142 899 [M] vom 16. August 1902 ab; Zusatz zu 141 516.

V. z. D. wasserunlöslicher Monoazofarbstoffe aus β-Naphtol und Halogenaminophenol- (bzw. Kresol-)benzyläthern.

Pat.-Anspr. Abänderung des durch Pat. 141 516 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß an Stelle der dort genannten Aminophenol(kresol)benzyläther hier die Aminohalogenphenol(kresol)benzyläther zur Verwendung gelangen.

D.R.P. 145 908 [M] vom 26. September 1902 ab.

V. z. D. eines roten, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffes aus o-Chlor-m-toluidin-p-sulfosäure und β-Naphtol.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines roten Farbstoffes, darin bestehend, daß man diazotierte o-Chlor-m-toluidin-p-sulfosäure umsetzt mit β-Naphtol.

D.R.P. 145 911* [B] vom 24. September 1901 ab.

V. z. D. gelbroter Farblacke mittels des Farbstoffes 4-Chlor-3-nitranilin-6-sulfosäure-azo-β-Naphtol.

Pat.-Anspr. V. z. D. gelbroter, unlöslicher Farblacke aus dem durch Kombination von diazotierter 4-Chlor-3-nitranilin-6-sulfosäure mit β-Naphtol entstehenden Farbstoff, darin bestehend, daß man entweder die Alkalisalze bzw. das Ammoniaksalz desselben oder die freie Farbsäure in wässeriger Lösung bzw. Suspension in der Hitze mit suspendierten Metalloxyden, -hydroxyden oder -carbonaten oder Metallsalzlösungen, oder aber mit Gemischen dieser Körper, auch mit solchen Gemischen, welche sich von verschiedenen Metallen ableiten, behandelt, wobei bei gleichzeitiger Verwendung verschiedener fertig gebildeter Metallhydroxyde diejenige von Aluminiumhydroxyd ausgeschlossen ist.

D.R.P. 145 912* [B] vom 10. November 1901 ab; Zusatz zu 145 911.

V. z. D. gelbroter Farblacke mittels des Farbstoffes 4-Chloranilin-5- bzw. 6-sulfosäure-azo-β-Naphtol.

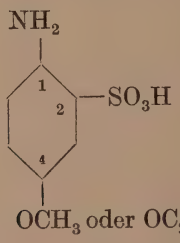
Pat.-Anspr. Abänderung des durch Pat. 145 911 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man in demselben an Stelle der β-Naphtolkombination von 4-Chlor-3-nitranilin-6-sulfo-

säure die β-Naphtolkombinationen von 4-Chloranilin-5- bzw. 6-sulfosäure bzw. einem Gemisch derselben zur Anwendung bringt.

D.R.P. 146 655 [A] vom 4. Januar 1903 ab.

V. z. H. roter Farblacke.

Pat.-Anspr. V. z. H. roter Farblacke aus den Farbstoffen, welche durch Kombination von β-Naphtol mit den Diazoverbindungen von p-Phenetidin- bzw. Anisidin-o-sulfosäuren



entstehen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkalisalze der genannten Farbstoffe in wässeriger Lösung bzw. Suspension mit Metallsalzen, -oxyden oder -hydroxyden umsetzt.

D.R.P. 152 953* [K] vom 3. Juli 1903 ab.

V. z. D. eines besonders zur Farblackbereitung geeigneten Monoazofarbstoffes.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines besonders zur Farblackbereitung geeigneten Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die aus der Sulfoanthranilsäure des Pat. 138 188 durch direkte Nitrierung erhaltene Nitrosulfoanthranilsäure diazotiert und die Diazoverbindung mit β-Naphtol kombiniert.

D.R.P. 154 871* [B] vom 4. Oktober 1903 ab.

V. z. D. gelbroter zur Farblackbereitung geeigneter Monoazofarbstoffe aus Anthranilsäurealkylestern.

Pat.-Anspr. V. z. D. gelbroter, zur Farblackdarstellung geeigneter Monoazofarbstoffe, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen von Anthranilsäurealkylestern mit β-Naphtol bei Gegenwart oder in Abwesenheit von Substraten kombiniert.

D.R.P. 156 004* [By] vom 9. Juli 1903 ab.

V. z. H. lichtechter Farblacke.

Pat.-Anspr. V. z. H. lichtechter Farblacke, darin bestehend, daß man den Monoazofarbstoff aus 1-Naphtylamin-3.8-disulfosäure einerseits und β-Naphtol andererseits nach den bei der Pigmentfarbenfabrikation üblichen Methoden in Farblacke überführt.

D.R.P. 156 156* [B] vom 2. Oktober 1903 ab.

V. z. D. eines besonders für die Farblackbereitung geeigneten roten Monoazofarbstoffes.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines roten Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung der o-Aminophenyläther-p-sulfosäure mit β-Naphtol kombiniert.

D.R.P. 162 635 [B] vom 12. Juli 1904 ab.

V. z. D. orangeroter, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneter Monoazofarbstoffe.

Pat.-Anspr. V. z. D. orangeroter, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneter Monoazofarbstoffe, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der 3.4-Dichloranilin-5- bzw. -6-sulfosäure mit β-Naphtol kombiniert.

D.R.P. 163 055* [M] vom 24. August 1904 ab.

V. z. D. eines Monoazofarbstoffes für Farblacke.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines für Farblacke wertvollen Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung der durch Chlorieren, Nitrieren und Reduzieren aus der p-Chlorbenzylsulfosäure erhältlichen o-Dichloranilinhomosulfosäure mit β-Naphtol kombiniert.

D.R.P. 175 378 [B] vom 9. Januar 1904 ab.

V. z. D. eines besonders für die Herstellung von Farblacken geeigneten roten Monoazofarbstoffes.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines besonders für die Herstellung von Farblacken geeigneten roten Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man diazotierte o-Chlor-p-toluidinsulfosäure mit β-Naphtol kombiniert.

D.R.P. 180 301 [A] vom 31. Dezember 1905 ab.

V. z. D. eines orangefarbenen Monoazofarbstoffes.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines orangefarbenen Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des o-Chlor-p-nitranilins mit β-Naphtol kombiniert bei Ausschluß oder bei Gegenwart eines Faserstoffes oder eines zur Farblackbildung geeigneten Substrates.

D.R.P. 186 257 [A] vom 21. Februar 1904 ab.

V. z. H. orangefarbener Farblacke.

Pat.-Anspr. V. z. H. orangefarbener Farblacke aus dem Farbstoffe, welcher durch Kombination der Diazoverbindung der m-Chloranilinsulfosäure mit β-Naphtol entsteht, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalisalze des genannten Farbstoffes in wässeriger Lösung mit Metallsalzen, Metalloxyden oder -hydroxyden umgesetzt werden.

D.R.P. 189 023 [M] vom 30. November 1905 ab.

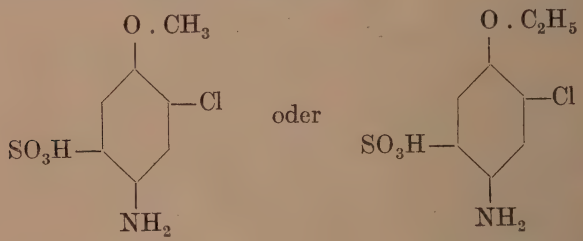
V. z. D. von Farblacken.

Pat.-Anspr. V. z. D. von Farblacken, dadurch gekennzeichnet daß der durch Vereinigung von diazotierter o-Aminobenzoesäure mit β-Naphtol entstehende Farbstoff in geeigneter Weise zu Lacken verarbeitet wird.

D.R.P. 198 469 [A] vom 21. Oktober 1905 ab.

V. z. H. roter Farblacke.

Pat.-Anspr. V. z. H. roter Farblacke aus den Farbstoffen, welche durch Kombination von β-Naphtol mit den Diazoverbindungen von o-Chloranisidin- bzw. o-Chlorphenetidinsulfosäuren folgender Konstitution



entstehen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkalisalze der genannten Farbstoffe in wässeriger Lösung bzw. Suspension mit Metallsalzen, -oxyden oder -hydroxyden umsetzt.

D.R.P. 200 263 [B] vom 22. Mai 1906 ab.

V. z. D. eines wasserunlöslichen Monoazofarbstoffes.

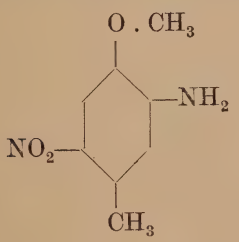
Pat.-Anspr. V. z. D. eines wasserunlöslichen Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des 2-Nitro-4-chloranilins mit β-Naphtol bei Gegenwart eines Substrats oder ohne ein solches, in beiden Fällen mit oder ohne Zugabe von Türkischrotöl, Ölsäure, Seife und ähnlich wirkenden Mitteln kombiniert.

D.R.P. 202 908 [B] vom 21. Juni 1906 ab; Zusatz zu 200 263.
V. z. D. wasserunlöslicher Monoazofarbstoffe.
Pat.-Anspr. Weiterbildung des durch Pat. 200 263 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man das 2-Nitro-4-chloranilin durch seine Isomeren 6-Nitro-3-chloranilin oder 3-Nitro-4-chloranilin ersetzt.

D.R.P. 204 574 [B] vom 11. Februar 1908 ab.
V. z. D. eines besonders zur Farblackbereitung geeigneten Monoazofarbstoffes.
Pat.-Anspr. V. z. D. eines besonders zur Farblackbereitung geeigneten Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung aus 3-Chlor-6-nitranilin-4-sulfosäure mit β-Naphtol kombiniert.

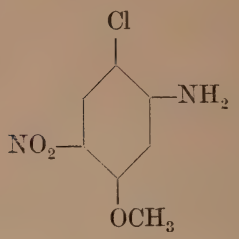
D.R.P. 211 806 [B] vom 11. August 1908 ab.
V. z. H. eines unlöslichen Monoazofarbstoffes.
Pat.-Anspr. V. z. H. eines unlöslichen Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des 2.6-Dinitranilins mit β-Naphtol kombiniert.

D.R.P. 215 371 [A] vom 2. Mai 1908 ab.
V. z. D. eines wasserunlöslichen Monoazofarbstoffes.
Pat.-Anspr. V. z. D. eines wasserunlöslichen Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des Nitroaminokresolmethyläthers folgender Konstitution



mit β-Naphtol bei Ausschluß oder bei Gegenwart eines Substrates kombiniert.

D.R.P. 216 417 [A] vom 1. Juli 1908 ab.
V. z. D. eines wasserunlöslichen Monoazofarbstoffes.
Pat.-Anspr. V. z. D. eines wasserunlöslichen Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des Nitrochlor-m-anisidins folgender Konstitution



mit β-Naphtol bei Ausschluß oder bei Gegenwart eines Substrats kombiniert.

D.R.P. 217 266 [A] vom 9. Oktober 1907 ab.

V. z. D. eines orangefarbenen Lackfarbstoffes.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines orangefarbenen Lackfarbstoffes, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des 1.2.4-Dinitranilins (NH_2 in 1) mit β-Naphtol in mineralsaurer Lösung kombiniert.

D.R.P. 218 370 [B] vom 27. November 1908 ab.

V. z. D. von roten, zur Herstellung von Farblacken besonders geeigneten Monoazofarbstoffen.

Pat.-Anspr. V. z. D. von roten, zur Herstellung von Farblacken besonders geeigneten Monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung der 3-Chlor-2-amino-1-methylbenzol-5-sulfosäure mit β-Naphtol oder dessen Sulfosäuren kombiniert.

D.R.P. 222 062 [M] vom 16. Januar 1909 ab.

V. z. D. eines gelben, wasserunlöslichen Monoazofarbstoffes.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines gelben, wasserunlöslichen Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des symmetrischen Nitroaminophenolmethyläthers ohne oder mit Zugabe von Türkischrotöl, Ölsäure, Seife und ähnlich wirkenden Mitteln mit β-Naphtol für sich oder auf einer Grundlage kombiniert.

D.R.P. 222 064 [A] vom 22. Januar 1909 ab.

V. z. H. von roten Monoazofarbstoffen.

Pat.-Anspr. V. z. H. von roten Monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des 3-Chlor- bzw. 3-Brom-5-nitro-2-amino-1-methylbenzols mit β-Naphtol kombiniert bei Ausschluß oder Gegenwart eines zur Farblackbereitung geeigneten Substrats.

D.R.P. 223 016 [B] vom 3. März 1908 ab.

V. z. D. wasser- und ölunlöslicher Monoazofarbstoffe.

Pat.-Anspr. V. z. D. wasser- und ölunlöslicher Monoazofarbstoffe, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen des 2-Chlor-5-nitro-4-toluidins bzw. des 4.5-Dichlor-2-nitranilins mit β-Naphtol kombiniert, in Gegenwart oder Abwesenheit eines Substrates, mit oder ohne Zugabe von Türkischrotöl, Seife und ähnlich wirkenden Mitteln.

B. Naphtolsulfosäure als zweite Komponente.

D.R.P. 141 257 [M] vom 24. Oktober 1902 ab.

V. z. H. lichtechter blauroter Farblacke.

Pat.-Anspr. V. z. H. lichtechter blauroter Farblacke, dadurch gekennzeichnet, daß man den Farbstoff aus diazotierter o-Aminobenzoesäure und R-Salz (β-Naphtoldisulfosäure R) nach den bei der Lackfarbendarstellung üblichen Fällungsmethoden ausfällt oder ihn nach der in der Patentschrift 134 707 beschriebenen Arbeitsweise niederschlägt.

D.R.P. 152 552* [By] vom 31. Mai 1903 ab.

V. z. H. von lichtechten Farblacken.

Pat.-Anspr. V. z. H. von lichtechten Farblacken, darin bestehend, daß man den Monoazofarbstoff aus o-Aminobenzoesäure und 1-Naphtol-3.6-disulfosäure nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke überführt.

D.R.P. 157 508* [By] vom 7. November 1903 ab.

V. z. D. von lichtechten Farblacken.

Pat.-Anspr. V. z. D. von lichtechten Farblacken, darin bestehend, daß man den durch Kombination von diazotierter 2-Naphtylamin-3.6-disulfosäure mit 2-Naphtol-3.6-disulfosäure erhältlichen Monoazofarbstoff nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke überführt.

D.R.P. 160 172* [By] vom 28. Mai 1903 ab.

V. z. H. von Farblacken.

Pat.-Anspr. V. z. H. von Farblacken, darin bestehend, daß man Azofarbstoffe aus 1.8-Alkyloxynaphtol-3.6-disulfosäure nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke überführt.

D.R.P. 160 788* [B] vom 17. Juli 1904 ab.

V. z. D. eines roten, besonders zur Farblackbereitung geeigneten Monoazofarbstoffes.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines roten, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des 3.4-Dichloranilins mit β-Naphtol-3.6-disulfosäure kombiniert.

D.R.P. 161 424* [M] vom 30. März 1904 ab.

V. z. H. lichtechter roter Lacke.

Pat.-Anspr. V. z. H. lichtechter roter Farblacke, darin bestehend, daß man die aus diazotierten Aminobasen und α-Naphtoldisulfosäure-1.4.8 erhaltenen Azofarbstoffe nach den Methoden der Pigmentfarbenfabrikation in Farblacke überführt.

D.R.P. 161 922* [B] vom 20. September 1904 ab; Zusatz zu 160 788.

V. z. D. eines roten, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffes.

Pat.-Anspr. Abänderung in dem Verfahren des Pat. 160 788, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des 3.4-Dichloranilins durch diejenige des 3.4.6-Trichloranilins ersetzt.

D.R.P. 162 117* [B] vom 1. März 1904 ab.

V. z. H. eines zur Bereitung lichtechter Farblacke geeigneten roten Farbstoffes.

Pat.-Anspr. V. z. H. eines zur Gewinnung lichtechter Farblacke geeigneten Farbstoffes, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des o-Chlor-p-toluidins mit β-Naphtoldisulfosäure R kombiniert.

D.R.P. 162 180* [K] vom 30. August 1904 ab.

V. z. D. von besonders zur Farblackbereitung geeigneten Monoazofarbstoffen.

Pat.-Anspr. V. z. D. von zur Farblackbereitung besonders geeigneten Monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen der β-Naphtylamindisulfosäure 6 : 8, der β-Naphtylamindisulfosäure 5 : 7 oder der β-Naphtylamintrisulfosäure 3 : 6 : 8 mit β-Naphtoldisulfosäure R kombiniert.

D.R.P. 162 636* [B] vom 25. Oktober 1904 ab.

V. z. D. eines zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffes.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines zur Bereitung von Farblacken besonders geeigneten Monoazofarbstoffes, darin bestehend

daß man diazotiertes p-Chloranilin mit β-Naphtoldisulfosäure R kombiniert.

D.R.P. 165 823* [M] vom 20. August 1904 ab.

V. z. D. roter Farblacke.

Pat.-Anspr. V.z.H. roter Farblacke, dadurch gekennzeichnet, daß man den aus der Diazoverbindung der Dichloranilinsulfosäure (gebildet durch Nitrierung des monosulfierten o-Dichlorbenzols und nachherige Reduktion oder durch Sulfurierung des 3.4-Dichloranilins) durch Kupplung mit β-Naphtoldisulfosäure R (2.3.6) darstellbaren Monoazofarbstoff nach den üblichen Methoden auf Farblacke verarbeitet.

D.R.P. 167 497 [By] vom 17. Juni 1904 ab.

V. z. D. von lichtechten Farblacken.

Pat.-Anspr. V. z. D. von lichtechten Farblacken, darin bestehend, daß man die Monoazofarbstoffe aus diazotiertem o-Anisidin oder o-Toluidin einerseits und der 1-Naphtol-5-sulfosäure andererseits nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke überführt.

D.R.P. 175 396* [B] vom 25. Oktober 1904 ab.

V. z. D. von im besonderen zur Farblackbereitung geeigneten Monoazofarbstoffen.

Pat.-Anspr. V.z.D. von lichtechte Farblacke liefernden roten Monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man an Stelle der in den Pat. 162 117, 160 788 und 161 922 benutzten Basen allgemein solche andere Di- und Trisubstitutionsprodukte des Anilins mit Ausnahme des o-Chlor-p-anisidins und des o-Nitro-p-toluidins verwendet, welche sich vom p-Toluidin, p-Anisidin und p-Chloranilin ableiten, und bei denen sich zwei Substituenten in den Stellen 3 und 4 zur Aminogruppe befinden.

D.R.P. 175 828 [M] vom 13. Juli 1905 ab.

V. z. D. eines für die Gewinnung von Farblacken wertvollen roten Monoazofarbstoffes.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines für die Gewinnung von Lacken wertvollen roten Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß diazotierte Anthranilsäure mit 2.6-Naphtolsulfosäure kombiniert wird.

D.R.P. 180 089 [By] vom 24. März 1904 ab.

V. z. H. von Farblacken.

Pat.-Anspr. V. z. H. von Farblacken, darin bestehend, daß man Azofarbstoffe aus 1.8-Acidylaminonaphtolsulfosäuren nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke überführt.

D.R.P. 206 463 [B] vom 10. Mai 1908 ab; Zusatz zu 204 574.

V. z. D. von besonders zur Farblackbereitung geeigneten Monoazofarbstoffen.

Pat.-Anspr. Abänderung in dem Verfahren des Pat. 204 574, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung aus 3-Chlor-6-nitranilin-4-sulfosäure statt mit β-Naphtol hier mit β-Naphtolmonosulfosäure 2.6 bzw. mit β-Naphtoldisulfosäure 2.3.6 kombiniert.

D.R.P. 206 881 [M] vom 2. Juni 1906 ab.

V. z. D. von Körperfarben.

Pat.-Anspr. V. z. D. von Körperfarben, dadurch gekennzeichnet, daß man die Farbstoffkombinationen aus diazotiertem o- oder p-Nitranilin und 2-Naphtol-6-sulfosäure in üblicher Weise auf Farblacke verarbeitet.

D.R.P. 210 471 [B] vom 9. Juli 1908 ab.

V. z. H. von bordeauxrote bis violettrote Farblacke liefernden Monoazofarbstoffen.

Pat.-Anspr. V. z. H. von bordeauxrote bis violettrote Farblacke liefernden Monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung aus Benzoyl-p-phenylendiaminmonosulfosäure

$$(NH — CO — C_6H_5 : NH_2 : SO_3H = 1 : 4 : 3)$$

oder die im Benzoylrest substituierten Derivate derselben mit α-Naphtolsulfosäure 1.3, α-Naphtoldisulfosäure 1.3.6 und α-Naphtoltrisulfosäure 1.3.6.8 kombiniert.

D.R.P. 215 859 [B] vom 24. Dezember 1908 ab; Zusatz zu 210 471.

V. z. H. von bordeauxrote bis violettrote Farblacke liefernden Monoazofarbstoffen.

Pat.-Anspr. Abänderung in dem Verfahren des Hauptpatentes 210 471, darin bestehend, daß man an Stelle der dort genannten α-Naphtolsulfosäuren hier die β-Naphtoldisulfosäure 2.3.6 verwendet.

C. Naphtylaminsulfosäure als zweite Komponente.

D.R.P. 217 277 [Griesh.] vom 14. August 1908 ab.

V. z. H. von besonders zur Farblackbereitung geeigneten Monoazofarbstoffen.

Pat.-Anspr. V. z. H. von besonders zur Farblackbereitung geeigneten Monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen aus den Di- und Trichloranilinen, den Mono-, Di- und Trichloranilinsulfosäuren mit 2.6- oder 2.5-Naphtylaminsulfosäure bzw. 2.3.6- oder 2.5.7-Naphtylamindisulfosäure kombiniert.

D. Naphtolcarbonsäure als zweite Komponente.

D.R.P. 145 913 [A] vom 12. September 1902 ab.

V. z. D. roter Farblacke.

Pat.-Anspr. V. z. D. roter Farblacke aus den Farbstoffen, welche durch Kombination unsulfurierter Diazoverbindungen der Benzolreihe mit $\beta_1\beta_2$-Oxynaphtoesäure erhalten werden, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkalisalze der genannten Farbstoffe in wässeriger Suspension mit Metallsalzen, -oxyden oder -hydroxyden umsetzt.

D.R.P. 145 914 [A] vom 17. Oktober 1902 ab; 1. Zusatz zu 145 913.

V. z. D. blauroter Farblacke.

Pat.-Anspr. Neuerung in dem durch Pat. 145 913 geschützten Verfahren, betreffend Darstellung blauroter Farblacke, darin bestehend, daß man die dort benutzten Farbstoffe durch den Azofarbstoff aus p-Nitranilin-o-sulfosäure und $\beta_1\beta_2$-Oxynaphtoesäure ersetzt.

D.R.P. 145 915 [A] vom 1. Januar 1903 ab: 2. Zusatz zu 145 913.

V. z. D. roter Farblacke.

Pat.-Anspr. Weitere Ausbildung des in den Pat. 145 913 und 145 914 beschriebenen Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle des Monoazofarbstoffes aus p-Nitranilinsulfosäure und $\beta_1\beta_2$-Oxynaphtoesäure andere Monoazofarbstoffe aus $\beta_1\beta_2$-Oxynaphtoesäure und der Diazoverbindung eines sulfurierten Amins der Benzolreihe verwendet werden.

D.R.P. 151 205 [A] vom 12. Mai 1903 ab.

V. z. D. von besonders für die Herstellung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffen aus 2.3-Oxynaphtoesäure.

Pat.-Anspr. V. z. D. von besonders für die Herstellung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffen durch Kombination von 2.3-Oxynaphtoesäure mit den Diazoverbindungen p-substituierter Aminobenzol-o-sulfosäuren.

D.R.P. 163 644* [M] vom 31. März 1904 ab.

V. z. D. eines besonders zur Bereitung blauroter Farblacke geeigneten Farbstoffes.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines besonders zur Bereitung blauroter Farblacke geeigneten Farbstoffes, darin bestehend, daß man diazotierte 2-Amino-1-naphtylaminmethansulfosäure mit 2.3-Oxynaphtoesäure umsetzt.

D.R.P. 205 080 [M] vom 15. April 1906 ab.

V. z. D. eines roten, besonders für die Herstellung blauroter Farblacke geeigneten Monoazofarbstoffes.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines roten, besonders für die Herstellung blauroter Farblacke geeigneten Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man 2-Diazonaphtalin-1-sulfosäure mit β-Oxynaphtoesäure-2.3 (Schmelzpunkt 216°) vereinigt.

D.R.P. 213 499 [K. Merz, Frankfurt a. M.] vom 4. August 1907 ab.

V. z. D. eines besonders zur Fabrikation von Körperfarben geeigneten Monoazofarbstoffes.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines besonders zur Fabrikation von Körperfarben geeigneten Monoazofarbstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß man diazotierte 2-Naphtylamin-8-sulfosäure auf 2-Naphtol-3-carbonsäure einwirken läßt.

D.R.P. 216 698 [K. Merz, Frankfurt a. M.] vom 25. September 1906 ab.

V. z. D. von ölunlöslichen Azokörperfarben.

Pat.-Anspr. V. z. D. von ölunlöslichen Azokörperfarben, dadurch gekennzeichnet, daß man diazotierte Anthranilsäure oder beliebige Kernsubstitutionsprodukte derselben — mit Ausnahme von Sulfoanthranilsäuren — mit 2.3-Oxynaphtoesäure kombiniert, und zwar in der Weise, daß man die Farbstoffsäure in Gegenwart oder Abwesenheit eines Substrates entweder gleichzeitig in der für den jeweiligen Verwendungszweck bestgeeigneten Form als Metallsalz niederschlägt, oder daß man zunächst die Alkalisalze der Farbstoffsäure bildet und diese mit Metallsalzen umsetzt.

D.R.P. 219 499 [K. Merz, Frankfurt a. M.] vom 16. Oktober 1906 ab; Zusatz zu 216 698.

V. z. D. von ölunlöslichen Azokörperfarben.

Pat.-Anspr. Abänderung des Verfahrens gemäß Pat. 216 698 zur Darstellung von ölunlöslichen Azokörperfarben, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei an Stelle der diazotierten Anthranilsäure oder deren Kernsubstitutionsprodukte eine diazotierte Benzolcarbonsäure anwendet, die die Carboxylgruppe in m- oder p-Stellung zur Azogruppe enthält.

D.R.P. 219 500 [K. Merz, Frankfurt a. M.] vom 23. November 1906 ab; Zusatz zu 216 698.

V. z. D. von ölunlöslichen Azokörperfarben.

Pat.-Anspr. 1. Weitere Ausbildung des Verfahrens zur Darstellung von ölunlöslichen Azokörperfarben gemäß den Pat. 216 698 und 219 499, dadurch gekennzeichnet, daß man die dort benutzten Aminocarbonsäuren durch beliebige andere aromatische, keine Sulfogruppen enthaltende Aminocarbonsäuren oder die β-Naphtolcarbonsäure vom Schmelzpunkt 216° durch andere aromatische, keine Sulfogruppen enthaltende Oxycarbonsäuren ersetzt.

2. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß statt der Carbonsäuren solche Verbindungen verwendet werden, welche an Stelle der Carboxylgruppe eine leicht in diese umwandelbare Substituente enthalten, und daß man diese Umwandlung nach vollzogener Kuppelung vornimmt.

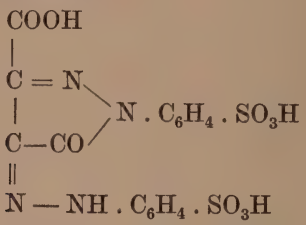
3. Gruppe.

Azofarbstoffe mit Pyrazolonderivaten als zweiter Komponente.

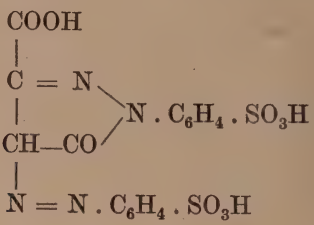
Zur Erleichterung der Übersicht sei ein kurzer Rückblick auf ältere Vertreter der Gruppe gegeben.

Der bekannteste Farbstoff dieser Klasse ist das Tartrazin (Ziegler 1884, ausführliche Literatur Heumann IV, 1, S. 817 ff.), entstehend nach D.R.P. 34 294*, 1885 [B] durch Kondensation von Dioxyweinsäure $COOH . C(OH)_2 . C(OH)_2 . COOH$ mit zwei Molekülen Phenylhydrazin-p-sulfosäure. Das entstehende Osazon $COOH . C(N . NH . C_6H_4 . SO_3H) . C(N . NH . C_6H_4 . SO_3H) . COOH$

spaltet unter Bildung eines Pyrazolonringes Wasser ab und erscheint als substituiertes Monohydrazon aus Phenylhydrazin-p-sulfosäure und einem durch Carboxyl- und Sulfophenylgruppe substituierten Pyrazolonring:



und zwar als Trinatriumsalz dieser Verbindung. Ebensogut kann es aber auch aufgefaßt werden als ein Azofarbstoff nach dem Schema:



was sein Verhalten bei der Reduktion beweist: es entsteht Sulfanilsäure neben dem entsprechenden Pyrazolonderivat (Bernthsen, Anschütz; s. Heumann IV, 1, S. 818).

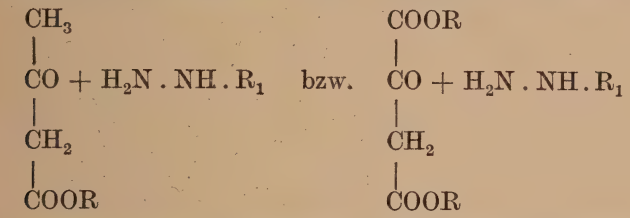
Umgekehrt kann es auch dargestellt werden durch Kupplung von diazotierter Sulfanilsäure mit Pyrazolonderivaten [Engl. Pat. 5693 (1893) und 765 (1897), sowie D.R.P. Anm. B 20 084 (1896, versagt 1898)], wobei an Stelle der Dioxyweinsäure Oxalessigester zur Kondensation benützt wird. In diesem Falle wird natürlich mit nur einem Molekül Phenylhydrazinsulfosäure kondensiert: es entsteht ein Monohydrazon, aus diesem unter Alkoholabspaltung ein Pyrazolon mit Sulfophenylgruppe und veresterter Carboxylgruppe als Substituenten.

Vor oder nach der Kupplung des Pyrazolons mit Diazobenzolsulfosäure wird der Ester verseift.

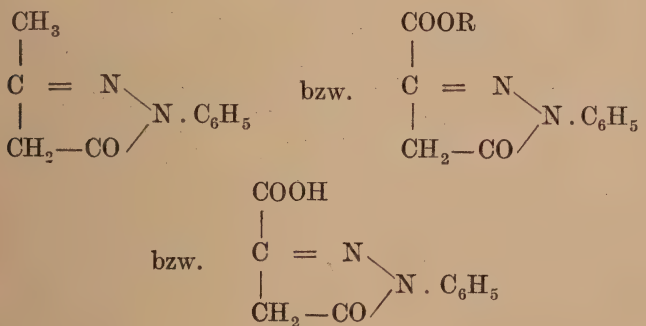
Tartrazin dient besonders auf Wolle und Seide, eignet sich aber auch gut zur Darstellung von Lacken, die ein rötliches Gelb von guter Lichtechtheit zeigen. Tritt an Stelle einer der

beiden Sulfogruppen des Tartrazins eine Nitrogruppe, so entsteht das grünstichig gelbe Hydrazingelb SO [O] (s. u.).

Die beiden oben geschilderten Entstehungsarten sind nun typisch für die ganze Klasse der Pyrazolonazofarbstoffe. — Entweder wird Dioxyweinsäure mit zwei gleichen oder verschiedenen Hydrazinmolekülen kondensiert, oder es wird ein Pyrazolonderivat mit einer Diazoverbindung gekuppelt. Das Pyrazolonderivat entsteht gewöhnlich durch Zusammenlegung gleicher Moleküle von Acet- oder Oxalessigester und aromatischem Hydrazin; z. B.



Das entstandene Pyrazolon ist also, wenn R_1 einen substituierten Phenylrest darstellt, ein Abkömmling des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons oder der 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure



Da nun die verschiedensten Pyrazolonabkömmlinge mit beliebigen Diazoverbindungen gekuppelt werden können, ist die Reihe der möglichen Verbindungen dieser Klasse eine fast unbegrenzte.

Die älteren Patente betreffen hauptsächlich Chrombeizenfarbstoffe. So D.R.P. 54 314*, 1890 [By], das die von Phenyl-, Tolyl-, Xylyl-, *α*- und *β*-Naphtylhydrazinen stammenden unsulfierten Verwandten des Tartrazins zu diesem Zwecke schützt,

oder D.R.P. 58 069*, 1889, [By], nach dem die Dioxyweinsäuresynthese mit verschiedenen Hydrazincarbonsäuren an Stelle der Sulfosäuren ausgeführt wird. Das Zusatzpatent 59 217*, 1890 [By] nennt gemischte Farbstoffe aus gleichen Molekülen Phenylhydrazincarbonsäure und Dioxyweinsäure einerseits und einem anderen Hydrazin (Phenyl-, Tolyl-, Xylylhydrazin oder deren Sulfosäuren) andererseits.

Nach D.R.P. 109 914, 1899 [O] wird Oxalessigester mit einem Molekül p-Nitro-Phenylhydrazin vereinigt und das entstandene Pyrazolon mit einem Molekül diazotierter Sulfanilsäure kombiniert. Die Nuance dieses Farbstoffes aus 1-p-Nitrophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure und Sulfanilsäure ist beträchtlich grüner als die des Tartrazins.

Das D.R.P. 134 162, 1900, und seine Zusätze 134 163/64, 1901 [M], schützen die Kupplung einer großen Reihe von Aminen (o-Aminophenol-, Kresol- und Naphtolderivaten) mit 1-Phenyl-5-pyrazolonen, die in 4-Stellung nicht substituiert sind, und zwar mit den für derartige Zwecke im Anfange fast ausschließlich verwendeten Verbindungen

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon,
1-p-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon,
1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure und
1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure.

Die Farbstoffe sollen ebenfalls als Chromierungsfarben für Wolle dienen; die Nuance der Chromlacke ist orange, braun bis bläulichrot, die Lichtechtheit nähert sich der des Alizarins.

Im D.R.P. 138 902, 1900 [By] werden als zweite Komponente bestimmte Pyrazolonderivate der Naphtalinreihe genannt (aus Hydrazinnaphtolen und Ketonen, „wie Acetessigester und Dioxyweinsäure" kondensiert), die imstande sind, doppelt zu kuppeln*). Die eine Diazoverbindung tritt an den Naphtalin-, die andere an den Pyrazolonkern; bei bestimmten Verbindungen der Gruppe (aus Dioxyweinsäure) an die beiden Naphtalinreste. Die beiden Diazoverbindungen können gleich oder verschieden sein; auch Tetrazoverbindungen der Benzidinreihe sind anwendbar. Man erhält direkte Baumwollfarbstoffe, deren Nuancen von orange

*) Bei dieser Gruppe mögen die Disazofarbstoffe aus praktischen Gründen gleich mitbehandelt werden.

bis braun, blau und violett variieren, und die licht-, säure- und alkaliecht sind.

Baumwollfarbstoffe entstehen auch nach D.R.P. 108 634, 1899 [O] aus Tetrazoverbindungen, besonders von Benzidin und Tolidin mit 1-Aminophenyl-pyrazolon-3-carbonsäure; der Typus kann symmetrisch oder asymmetrisch sein. D.R.P. 117 575, 1900 [M] nennt diazot. Primulinsulfosäure als erste Komponente zu den bei Pat. 134 162 genannten Pyrazolonderivaten als zweiter. Man erhält ebenfalls Baumwollfarbstoffe.

Auch auf Tanninbeizen ziehende basische Azofarbstoffe der Pyrazolonreihe sind bekannt: nach D.R.P. 181 783, 1906 [By] bilden sich lichtechte gelbe Farbstoffe aus diazotierten Benzimidazolen $NH_2 - C_6H_3 \langle {NH \atop N} \rangle C . X$ (X = Alkyl oder H) und Phenylmethylpyrazolon, nach D.R.P. 187 149, 1906 [By] aus Diazobenzoldialkylaminen mit demselben Pyrazolon; die Farbstoffe zeigen sehr grünstichig gelbe Nuance und eignen sich für Leder wie für tannierte Baumwolle.

Als erster besonders für Lacke geeigneter Farbstoff erscheint im D.R.P. 150 125, 1903 [M] die Kombination aus diazotierter o-Amino-p-sulfobenzoesäure und Phenylmethylpyrazolon. Die Lacke sind nach der Patentschrift unlöslich, wasser-, säure-, kalk- und ganz hervorragend lichtecht. Der Farbstoff ist im Handel als Pigmentechtgelb G [M], als gelbes, in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht lösliches Pulver.

Noch wasserechter sind die Lacke der nach D.R.P. 152 862, 1903 [M] aus Phenylmethylpyrazolon und den o-Toluidinsulfosäuren $CH_3 . NH_2 . SO_3H$ = 1.2.4 oder 1.2.5 entstehenden Körper. Die Nuance ist etwas röter, die Lichtechtheit ebenfalls sehr gut. Der Farbstoff aus der 2.5-Säure ist als Pigmentechtgelb R bekannt. In die Benzidinreihe greift das D.R.P. 160 675, 1904 [By], das die Kupplung von tetrazotierter Benzidin- oder Tolidin-m-disulfosäure mit zwei Molekülen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon zu gelben Wollfarbstoffen schützt, ähnlich die D.R.P. 160 674 und 164 990, 1904 [By], wonach unter anderem Nitro-m-phenylendiamin einerseits, Phenylmethylpyrazolon anderseits mit denselben Tetrazoverbindungen kombiniert wird; auch hier entstehen klare gelbe Wollfarbstoffe. Das D.R.P. 175 217*, 1905 [By] endlich schützt die Kupplung von tetrazotierter Benzidin-

sulfondisulfosäure mit zwei Molekülen Phenylmethylpyrazolon. Die entstehenden Disazofarbstoffe zeigen lebhaft rotorange Nuance und sollen sich gut für Lacke eignen, die als licht-, wasser-, kalk- und spritecht hervorgehoben werden.

Nach Franz. Pat. 350 431, 1904 [M] sind die Farbstoffe aus diazotierten unsulfierten Basen wie Anilin oder Naphtylamin einerseits und Pyrazolonen anderseits geeignet zur Darstellung besonders von Barytlacken, die sich wegen ihrer hohen Licht-, Wasser- und Kalkechtheit als Ersatz für Chromgelb eignen, vor dem sie besonders den Vorzug der Ungiftigkeit und der Unempfindlichkeit gegen Schwefelwasserstoff haben. Hierher zählt Pigmentchromgelb L [M] als Toluidinpyrazolon von guter Deckkraft, hoher Licht- und besonders Wasserechtheit, sehr mäßiger Spritechtheit. (Siehe auch später D.R.P. 222 511.)

Die neueren Pyrazolonazofarbstoffe betreffenden Patente lassen sich in zwei Hauptgruppen scheiden: Die erste ist dadurch charakterisiert, daß das mit einem der obengenannten Pyrazolonderivate kombinierte Amin (meist eine Aminosulfosäure) entweder die Sulfogruppe in o-Stellung zur Azogruppe trägt — für die Lichtechtheit scheint diese Konstellation besonders günstig —, oder aber statt der Sulfogruppe andere negative Substituenten (Chlor, NO_2); die Sulfogruppe steht dann meist in m-Stellung zur Azogruppe. Bei der zweiten Hauptgruppe ist auch der am Pyrazolonkern hängende Phenylrest weiter substituiert, vorwiegend negativ oder durch Alkyl.

1. Negative Gruppe in o-Stellung zur Azogruppe; Phenylkern am Pyrazolonstickstoff nicht oder nur durch Sulfogruppe substituiert.

Das D.R.P. 175 290, 1905 [M] schützt den Farbstoff aus diazotierter m-Xylidin-o-sulfosäure $CH_3 . CH_3 . NH_2 . SO_3H$ = 1.3.4.5 und 1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure. Die Nuance ist grünstichig gelb, die Lichtechtheit höher als die von Tartrazin. Der Farbstoff ist im Handel als Normalgelb 3 GL. Das D.R.P. 176 954, 1905 [M] dehnt den Schutz aus auf die Kombination derselben m-Xylidinsulfosäure mit anderen 1-Sulfoaryl-5-pyrazolon-3-carbonsäuren und mit 1-Sulfoaryl-3-methyl-5-pyrazolonen. Für diese Kombinationen, die zum Teil bereits in die folgende Gruppe fallen, wird, ebenso wie für die des Pat. 175 290, außerdem noch eine Ausführungsform geschützt, darin

bestehend, daß die Sulfogruppe erst durch nachträgliche Sulfurierung eingeführt wird. Die Nuancen der aus diesen Farbstoffen hergestellten Lacke sind schön grünstichig gelb bei hoher Lichtechtheit. Hierher fällt das Normalgelb 5 GL [M], sehr nahe verwandt ist Echtlichtgelb (besonders die 3 G-Marke) der [By].

Die Griesheimer Werke schützen in ihrem D.R.P. 193 141, 1906 die Kombination von homologen o-Anilinsulfosäuren, z. B. p-Toluidin-m-sulfosäure oder m-Xylidinsulfosäure $CH_3 . CH_3 . NH_2 . SO_3H$ = 1.3.4.5 mit 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure oder mit 1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure. Nicht beansprucht ist die obige Kombination des D.R.P. 175 290. Die Eigenschaften der betreffenden Lacke ähneln denen des Tartrazins; die Lichtechtheit ist höher, die Nuance meist rein gelb. Das D.R.P. 193 142, 1906 [Griesheim] ersetzt die o-Anilinsulfosäuren des Pat. 193 141 durch ihre Chlorsubstitutionsprodukte; als zweite Komponente dienen ebenfalls Phenyl- bzw. Sulfophenylpyrazoloncarbonsäure. Die Lichtechtheit wird als vorzüglich hervorgehoben, die Nuancen gehen von zitrongelb bis rötlichgelb; die Farbstoffe der Pat. 193 141/142 sind vorwiegend für Wolle bestimmt. — Besonders erwähnt wird, daß auch Kombinationen, die Sulfogruppe und Azogruppe nicht in o-Stellung zueinander zeigen, z. B. mit Chloranilinsulfosäure $Cl . NH_2 . SO_3H$ = 1.2.4, gegen Tartrazin höhere Lichtechtheit besitzen können.

Wesentlich dürfte sein, daß dann auf jeden Fall eine negative Gruppe (oder auch Alkyl) in o-Stellung zur Amino- bzw. Azogruppe steht. Hervorgehoben wird die Wasserechtheit der Lacke.

Den obigen Patenten entsprechen ziemlich die V.St.Am. Pat. 849 690, 1907, und 849 739, 1907 (A. L. Laska und Chemische Fabrik Griesheim-Elektron), die sich auf die Kupplung von p-Toluidinsulfosäure $CH_3 . NH_2 . SO_3H$ = 1.4.3 bzw. von chlorierter o-Anilinsulfosäure mit Phenyl- oder Sulfophenylpyrazoloncarbonsäure beziehen. Auch einzelne Farbstoffe der V.St.Am. Pat. 935 829/830 [By] (s. nächste Gruppe) gehören hierher.

Das Franz. Pat. 411 192, 1909 [By] schützt die Dioxyweinsäuresynthese in ihrer Anwendung auf Phenylhydrazin-o-Sulfosäure oder ein Gemisch dieser Säure mit der p-Säure. Die entstehenden Farbstoffe sind wesentlich grünstichiger als Tartrazin.

Das Engl. Pat. 6728, 1909 [A] betrifft die Vereinigung einer diazotierten o- oder p-Toluidindisulfosäure mit 1-Phenyl-3-methylpyrazolon.

Ein neueres Patent bezieht sich wieder auf unsulfierte Pyrazolon-Azofarbstoffe: das D.R.P. 219 846, 1909 [M] schützt die Kombination von 2.4-Dinitranilin mit Phenylmethylpyrazolon, wohl veranlaßt durch die günstigen Erfolge, die derartige stark negativ substituierte Aniline bei den normalen β-Naphtol-Azofarbstoffen brachten. Die entstehenden Farbstoffe bzw. ihre Lacke werden hervorgehoben als grünstichig gelb, vollkommen öl- und wasserunlöslich, von großer Licht- und Spritechtheit; die Kupplung kann alkalisch, essig- oder mineralsauer geschehen.

2. Phenylkern am Pyrazolonstickstoff weiter substituiert, besonders durch Halogen oder Alkyl.

Schon erwähnt wurden die m-Xylidin-Sulfosäure-Kombinationen mit den Arylpyrazolonen des Pat. 176 954 [M]. Ähnlich bezieht sich D.R.P. 212 939, 1907 [J] auf die Kupplung von diazotierter m-Chloranilinsulfosäure ($NH_2 . Cl . SO_3H$ = 1.3.4) mit Sulfotolyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure. Die Nuance wird als sehr grünstichig hervorgehoben, ähnlich der des Farbstoffes nach D.R.P. 176 954, aber als farbkräftiger und besonders klar, dabei sehr lichtecht. Der Tonerdelack soll sich nach Angabe der Firma besonders für Dreifarbendruck eignen.

V.St.Am. Pat. 935 829/830, 1909 [P. Volkmann & By] nennen die Vereinigung von 1-Sulfoaryl- (phenyl- oder tolyl-) 3-methyl-5-pyrazolonen mit Toluidin und Toluidinsulfosäuren. Die Farbkraft soll doppelt bzw. dreimal so groß sein als bei den entsprechenden Anilinfarbstoffen. Das Franz. Pat. 402 200, 1909 [By], zum Teil sich mit dem vorigen deckend, betrifft die Kupplung von 1-Aryl- oder Sulfoaryl-3-methyl-5-pyrazolonen mit Toluidin und Toluidinsulfosäuren zu Farbstoffen von hoher Echtheit, deren Lacke gute Deckkraft zeigen sollen.

Eine Erweiterung des oben genannten Pat. 212 939 stellt das Franz. Pat. 388 279, 1908 [J] dar (entsprechend dem Engl. Pat. 3373, 1908): der Arylrest am Pyrazolonstickstoff ist in o-Stellung zu diesem substituiert durch Halogen, Sulfogruppe oder Alkyl; als erste Komponenten dienen Amine der Benzol-

reihe, ihre Sulfo- und Carbonsäuren. Man erhält sehr grünstichig gelbe Farbstoffe, deren Lacke bei ausgezeichneter Lichtechtheit sehr rein sind und sich besonders für den Dreifarbendruck eignen sollen. An Diazoverbindungen werden besonders genannt die von m-Chloranilinsulfosäure und von 4-Toluidin-3-Sulfosäure.

Nach D.R.P. 198 708, 1907 [B. ch. F.] gelangt man zu ähnlichen gelben Farbstoffen durch Kondensation von Dioxyweinsäure mit 1-Chlor-2-phenylhydrazin-4-sulfosäure, oder über das Produkt aus Oxalessigester und Chlorphenylhydrazinsulfosäure durch Einwirkung von diazotierter Chlormetanilsäure (1.2.4).

Das V.St.Am. Pat. 935 370, 1909 (P. Julius, E. Fussenegger und [B]) = D.P. Anm. B 52 157, 1908, ebenso Franz. Pat. 398 602, 1909 [B] verwendet die Chlortoluidinsulfosäure $NH_2 . CH_3 . SO_3H . Cl$ = 1.2.4.6 zum Aufbau von Pyrazolonderivaten, wobei die genannte Sulfosäure nur als Azo-Komponente dienen kann, oder nur zum Aufbau des beliebig weiter zu kombinierenden Pyrazolons, oder zu beiden Zwecken gleichzeitig durch entsprechende Dioxyweinsäuresynthese. Die Nuance der aus diesen Kombinationen in Betracht kommenden Lacke ist ein schönes sehr reines Grünlichgelb von hoher Lichtechtheit. Das Radialgelb 3 G der [B] fällt wohl in diese Gruppe.

Nach dem Schw. Pat. 40 049, 1907 [S] wird 2.5-Dichloranilinsulfosäure mit Phenylhydrazin kondensiert zu 2.5-Dichloranilinphenylhydrazinsulfosäure und aus dieser nach erfolgter Oxalessigesterkondensation und Verseifung die 1-o,m-Dichlor-p-sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure gewonnen, die, mit Diazosulfosäuren der Benzolreihe alkalisch kombiniert, gelbe Farbstoffe liefert, deren Lacke gegen die der nicht halogensubstituierten lichtechter und grünstichiger sind.

Von zwei Zusätzen zu obigem Patente nennt der erste, Schw. Pat. 42 979, 1908 die Kupplung von 1-Diazo-3-chlorbenzol-6-sulfosäure mit der wie oben gewonnenen 1-o,m-Dichlor-p-sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure zu einem sauren Wollfarbstoff, der sehr echte grünstichig gelbe Lacke liefert. Der zweite Zusatz, Schw. Pat. 42 980, 1908 schützt für die entsprechenden Kombinationen die Verwendung von Acetessigester statt Oxalessigester, so daß Derivate des 1-p-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolons entstehen.

Inhaltlich decken sich zum Teil mit diesen Patenten die Franz. Pat. 387 245, 1908 und Zusatz 9331, 1908 [S]. Das Hauptpatent betrifft die Kombination der Dichlorsulfophenyl-pyrazoloncarbonsäure mit diazotierten Anilinsulfosäuren, Homologen und Derivaten; die Körper können auch auf dem Umweg über den Carbonsäureester durch nachträgliche Verseifung erhalten werden. Es entstehen gelbe, besonders für Wolle geeignete Farbstoffe. Das Zusatzpatent 9331 schützt die analogen Produkte aus 1-o,m-Dichlor-p-sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon, korrespondiert also mit dem Schw. Pat. Zusatz 42 980. Die Sulfanilsäurekombination soll besonders für Lacke geeignet sein. Das D.R.P. 222 405, 1908 [S] schützt dieselben Produkte und hebt gegenüber D.R.P. 198 708 besonders die durch die Methylgruppe des Pyrazolons erhöhte Lichtechtheit hervor; negative Gruppen, besonders in o-Stellung zur Azogruppe, machen die Nuance grüner, Alkylsubstitution röter.

Ein zweiter Zusatz zum Franz. Pat. 387 245 [S] deckt sich mit den Schw. Pat. 42 648/50, 1908 [S], Zusatz zu 40 049: als zweite Komponente zu 1-o, m-Dichlor-p-sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon werden Verbindungen der 2.1-Naphtylaminsulfosäure, ihrer 2.6- und 2.8-Isomeren aufgeführt. Die erhaltenen gelben Säurefarbstoffe sollen außer für Wolle vorzugsweise zur Pigmentdarstellung geeignet sein, besonders wegen ihrer guten Lichtechtheit.

Im Anschlusse an dieses letzte Patent mögen noch zwei weitere neuere Patente genannt werden, die an Stelle von Phenyl Naphtalinreste in Pyrazolonazofarbstoffe einführen: Nach D.R.P. 222 511, 1909 [Griesheim] gibt β-Naphtylamin mit 1-Sulfoaryl-3-methyl-5-pyrazolonen, ihren Isomeren, Homologen und Chlorsubstitutionsprodukten gelbe, besonders für Wolle geeignete Azofarbstoffe, die, „obwohl sie in dem großen Molekül nur eine Sulfogruppe enthalten", in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Eine Reihe davon dürfte sich als Lackfarbstoff verwenden lassen. Die Nuance ist zum Teil röter als bei den entsprechenden Anilinderivaten. Im Franz. Pat. 391 456, 1908 [By] wird, wie im früher erwähnten D.R.P. 138 902 [By], das Pyrazolon selbst zum Naphtalinderivat: von Naphtylaminsulfosäuren abgeleitete Hydrazine werden mit Acetessigester kondensiert. Das Verfahren gilt für die verschiedensten 1- und 2-Naphtylaminmono-, di- und

trisulfosäuren. Ähnlich im D.R.P. 221 696, 1907 [By], nach dem die Einführung des Naphtylrestes die Farbkraft erhöht; die Farbstoffe sollen besonders für Wolle und auf Chrombeize dienen.

Auch den früher erwähnten Pyrazolondisazofarbstoffen der Benzidinreihe (D.R.P. 108 634, 160 674/75, 164 990, 175 217) schließen sich noch einige neuere an: Nach D.R.P. 219 498, 1909 [S] erhält man durch Kupplung von p-Diaminen wie Benzidin usw. mit Sulfophenylmethylpyrazolon oder Sulfophenylpyrazoloncarbonsäure einerseits, mit Salicylsäure, o-Kresotinsäure oder Phenol (bei event. nachträglicher Alkylierung zur Erzielung von Alkaliechtheit) andererseits vorzüglich lichtechte orange bis orangerot färbende Disazofarbstoffe. m-Tolidin bzw. m-Dichlorbenzidin als Komponente zu 1-Sulfoaryl-3-methyl-5-pyrazolonen, ihren Isomeren, Homologen und Chlorderivaten nennen die D.P. Anm. C 17 955/56, 1909 [Griesheim]. Die Farbstoffe, besonders als walkechte gelbe Wollfarbstoffe wertvoll, sollen sich auch zur Darstellung von Pigmentfarben eignen. Zwei Zusätze zu obigen Patenten, C 17 970, 1909, bzw. C 18 255, 1909 [Griesheim] ersetzen in den Disazofarbstoffen obiger Patente je ein Molekül des Pyrazolonderivates durch ein Molekül einer Oxycarbonsäure der Benzolreihe, so daß gemischte Disazofarbstoffe entstehen.

Zusammenfassend ließe sich über die zur Lackdarstellung hauptsächlich geeigneten Pyrazolonazofarbstoffe etwa Folgendes sagen:

Die Kombination von Aminen ohne Sulfo- oder Carboxylgruppe mit Phenylpyrazolonen, die ebenfalls weder Sulfogruppe noch Carboxyl enthalten, liefert wasserunlösliche deckende Pigmente von hoher Lichtechtheit, aber meist nicht einwandfreier Sprit- und Ölechtheit. Verbessert werden letztere, ähnlich wie bei den β-Naphtolazofarbstoffen, durch den Eintritt stark negativer Gruppen in die Aminkomponente. (Siehe die Dinitranilinkombination des D.R.P. 219 846.)

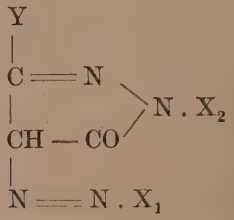
Der Eintritt der Carboxylgruppe, der die Fähigkeit zur Salzbildung gibt, macht die Farbstoffe in Form ihrer Alkalisalze wasserlöslich und ermöglicht die Lackbildung mit geeigneten Metallsalzen. Die Lacke sind ziemlich wasserecht, nur mehr halbdeckend, sprit- und ölecht. Die Lichtechtheit leidet durch die Einführung der Carboxylgruppe kaum.

Treten Sulfogruppen in einen oder in beide Phenylreste (Tartrazin), so erscheint die Lichtechtheit ziemlich geschwächt,

ebenso die Wasserechtheit der Lacke problematisch; Sprit- und Ölechtheit dagegen sind vollkommen. Immerhin bleibt die Lichtechtheit eine ziemlich hohe, und da mit dem Eintritt der Sulfogruppe die Befähigung zur Bildung rein transparenter Lacke erscheint, sind die Farbstoffe dieser Gruppe für bestimmte Zwecke (Dreifarbendruck usw.) besonders geeignet. Günstiger als im Tartrazin scheint die Sulfogruppe in o-Stellung zum Azokomplex zu stehen; mit gleich guter Wirkung kann die o-Stellung auch durch Chlor oder Alkyl besetzt sein. Licht- und zum Teil auch Wasserechtheit der Lacke erscheinen in diesen Farbstoffen wieder erheblich gesteigert, die Nuance nach einem klaren Grünlichgelb gedrängt. Analog liegen die Verhältnisse bei Substitution im Phenylkern des Pyrazolonringes: auch hier scheint die o-Stellung zum Stickstoff bevorzugt, die Nuance durch Substituenten (besonders negative) nach grünlichgelb verschoben. Alkyl scheint vor allem die Farbkraft günstig zu beeinflussen. Natürlich können auch beide Phenylkerne gleichzeitig entsprechend substituiert sein.

Die Substitution durch Alkyl-, Halogen- oder Nitrogruppe wirkt in allen Fällen farbverändernd oder -vertiefend oder die Echtheit erhöhend; Sulfogruppe und Carboxyl (eventuell auch Hydroxylgruppe) geben die Fähigkeit zur Salzbildung und die Affinität zur (eventuell gebeizten) Wollfaser. Durch geeignete Verdoppelung der Azogruppe und auf andere Weise kann Affinität zu ungebeizter Pflanzenfaser erreicht werden, durch Einschaltung basischer Komplexe Verwandtschaft zu Leder bzw. Tanninbeize.

Gemeinsam aber ist all diesen Farbstoffen die Verbindung von Pyrazolonkern und Azo- (bzw. Hydrazo-) Gruppe, die man wohl, da mit Ausnahme bestimmter Chromlacke und komplizierterer Disazofarbstoffe alle Pyrazolon-Azofarbstoffe gelbe Nuancen liefern, als den farbgebenden Komplex dieser Klasse bezeichnen kann:



(X_1 und X_2 vorwiegend negativ substituiertes Phenyl, Y Carboxyl oder Methylgruppe *).)

Den vorzüglichen Eigenschaften, die diese Gruppierung, geeignet substituiert, entwickelt, danken wir eine Fülle wertvoller Pigment- bzw. Lackfarbstoffe, die uns für die gelbe Region des Spektrums ähnlich ausgiebig versorgen wie die Azofarbstoffe aus β-Naphtol und seinen Derivaten für die von bläulichrot bis orange reichende.

D.R.P. 150 125 [M] vom 25. März 1903 ab.

V. z. D. eines gelben, besonders für die Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffes.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines gelben, besonders zur Bereitung von lichtechten Farblacken und zum Färben von Papier geeigneten Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man diazotierte o-Amino-p-sulfobenzoesäure mit Phenylmethylpyrazolon kuppelt.

D.R.P. 152 862* [M] vom 18. Juni 1903 ab.

V. z. D. von gelben, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffen.

Pat.-Anspr. V. z. D. von gelben, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die o-Toluidinsulfosäuren $CH_3 . NH_2 . SO_3H = 1.2.4$ oder 1.2.5 mit Phenylmethylpyrazolon kuppelt.

D.R.P. 160 675 [By] vom 10. Mai 1904 ab.

V. z. D. gelber Disazofarbstoffe für Wolle.

Pat.-Anspr. V. z. D. gelber Disazofarbstoffe für Wolle, darin bestehend, daß man die Tetrazoverbindungen der Benzidin- bzw. Tolidin-m-disulfosäure mit 2 Mol. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon kuppelt.

D.R.P 175 217* [By] vom 14. Januar 1905 ab.

V. z. D. eines rotorangefarbenen, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Disazofarbstoffes.

---

*) Nur ausnahmsweise fehlt der Phenylrest, so in den Farbstoffen des D.R.P. 223596, 1908 (By) aus 3-Methyl-5-pyrazolon und Diazoverbindungen von Sulfo- und Carbonsäuren der Benzol- oder Naphtalinreihe. Über die Eignung der Farbstoffe zur Lackdarstellung sagt das Patent nichts. Die Farbstoffe sind wasserlöslich, zum Teil klar grünlichgelb.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines rotorangefarbenen, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Disazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die Tetrazoverbindungen der Benzidinsulfondisulfosäure mit zwei Molekülen Phenylmethylpyrazolon kuppelt.

D.R.P. 175 290 [M] vom 4. August 1905 ab.

V. z. D. eines gelben Monoazofarbstoffes.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines gelben Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung der m-Xylidinsulfosäure ($CH_3 . CH_3 . NH_2 . SO_3H$ = 1.3.4.5) mit 1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure kombiniert.

D.R.P. 176 954 [M] vom 6. Dezember 1905 ab; Zusatz zu 175290.

V. z. D. gelber Monoazofarbstoffe.

Pat.-Anspr. 1. Abänderung des Verfahrens des Pat. 175 290 zur Darstellung gelber Monoazofarbstoffe, bestehend in dem Ersatz der 1-p-Sulfo-phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure durch andere 1-Sulfoaryl-5-pyrazolon-3-carbonsäuren und durch 1-Sulfoaryl-3-methyl-5-pyrazolone.

2. Weitere Ausbildung des Verfahrens nach Anspruch 1 und des Pat. 175 290, dadurch gekennzeichnet, daß man die aus diazotierter m-Xylidin-o-sulfosäure mit 1-Aryl-5-pyrazolon-3-carbonsäuren oder 1-Aryl-3-methyl-5-pyrazolon erhältlichen Produkte sulfuriert.

D.R.P. 193 141 [Griesheim] vom 18. Mai 1906 ab.

V. z. H. von gelben Monoazofarbstoffen.

Pat.-Anspr. V. z. H. von gelben Monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen aus den Homologen der o-Anilinsulfosäure mit 1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure oder 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure kombiniert, unter Ausschluß des Farbstoffes aus m-Xylidinsulfosäure und Sulfophenylpyrazoloncarbonsäure.

D.R.P. 193 142 [Griesheim] vom 18. Mai 1906 ab.

V. z. D. von gelben Monoazofarbstoffen.

Pat.-Anspr. V. z. D. von gelben Monoazofarbstoffen, darin bestehend, daß man die Diazoverbindungen aus den Chlorsubstitutionsprodukten der o-Anilinsulfosäure und deren Homologen mit 1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure oder 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure kombiniert.

D.R.P. 198 708 [B. Ch. F.] vom 3. Februar 1907 ab.

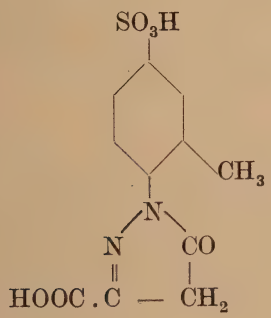
V. z. D. eines gelben Farbstoffes der Pyrazolonreihe.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines gelben Farbstoffes der Pyrazolonreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man das Natriumsalz der Dioxyweinsäure mit der 1-Chlor-2-phenylhydrazin-4-sulfosäure erhitzt oder Oxalessigester mit der Chlorphenylhydrazinsulfosäure kondensiert und auf das Produkt diazotierte Chlormetanilsäure (1 : 2 : 4) einwirken läßt.

D.R.P. 212 939 [J] vom 14. Mai 1907 ab.

V. z. D. eines gelben Monoazofarbstoffes.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines gelben Monoazofarbstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß man diazotierte m-Chloranilinsulfosäure ($NH_2 : Cl : SO_3H = 1 : 3 : 4$) auf Sulfotolyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure



einwirken läßt.

D.R.P. 219 846 [M] vom 28. April 1909 ab.

V. z. D. eines gelben Monoazofarbstoffes.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines gelben Monoazofarbstoffes, darin bestehend, daß man die Diazoverbindung des 2.4-Dinitranilins mit Phenylmethylpyrazolon vereinigt.

D.R.P. 221 696 [By] vom 29. Juni 1907 ab.

V. z. D. von Azofarbstoffen.

Pat.-Anspr. V. z. D. von Azofarbstoffen, darin bestehend, daß man Naphtylpyrazolonsulfosäuren mit einem Molekül einer Diazoverbindung, einem halben Molekül einer Tetrazoverbindung oder einem Molekül eines Zwischenproduktes aus einer Tetrazoverbindung und einer beliebigen anderen Farbstoffkomponente kuppelt.

D.R.P. 222 405 [S] vom 10. Mai 1908 ab.
V. z. D. von gelben Wollfarbstoffen.
Pat.-Anspr. V. z. D. von gelben Wollfarbstoffen, darin bestehend, daß man 1. o-m-Dichlor-p-sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon mit den Diazoverbindungen von Anilinsulfosäuren, deren Homologen und Chlorsubstitutionsprodukten kombiniert.

D.R.P. 222 511 [Griesheim] vom 19. Juni 1909 ab.
V. z. D. von gelben Wollfarbstoffen.
Pat.-Anspr. V. z. D. von gelben Wollfarbstoffen, darin bestehend, daß man β-Diazonaphtalin mit 1-Sulfoaryl-3-methyl-5-pyrazolonen kombiniert.

D.R.P. 223 596 [By] vom 24. April 1908 ab.
V. z. D. von Azofarbstoffen.
Pat.-Anspr. V. z. D. von in Wasser löslichen Azofarbstoffen, darin bestehend, daß man Diazoverbindungen von Sulfo- und Carbonsäuren der Benzol- oder Naphtalinreihe mit 3-Methyl-5-pyrazolon kuppelt.

4. Gruppe.

Azofarbstoffe mit Chinolinderivat als zweiter Komponente.

Das D.R.P. 165 327, 1904 [B] schützt die Kombination von 1.3-Dioxychinolin (aus Acetanthranilsäure beim Erhitzen mit Alkali, Darstellung nach D.R.P. 117 167) mit diazotierten Aminen (oder Aminoazoverbindungen) der Benzol- und Naphtalinreihe, ihren Sulfo- und Carbonsäuren. Es entstehen grünlichgelbe, gelbe bis rotbraune Azofarbstoffe, die sich besonders zur Farblackbereitung eignen.

Bei Verwendung von Aminen ohne Sulfo- oder Carboxylgruppe erhält man gut deckende, wasserunlösliche, säureechte und nicht sublimierende Pigmente von lebhafter Nuance, großer Ausgiebigkeit und hoher Lichtechtheit. Aminosulfosäuren oder Carbonsäuren liefern, mit Dioxychinolin kombiniert, schwer oder überhaupt nicht in Wasser lösliche Farbstoffe von gleich guten Eigenschaften.

Im Patente speziell aufgeführt werden die Dioxychinolin-Kombinationen einer größeren Anzahl sulfierter und nicht-

sulfierter Amine der Benzol- und Naphtalinreihe usw. Die Nuance geht von grünlichgelb bei den einfachen Aminen, Aminosulfo- und Carbonsäuren der Benzolreihe über gelb bei den Halogen, Nitro- oder Alkylgruppen enthaltenden bis zu orange und rotbraun bei Naphtylamin- und Aminoazobenzolabkömmlingen.

Ein ähnliches Patent, D.R.P. 208 498 [By] (Kombination von o-Aminophenol- oder o-Aminokresolderivaten ohne Sulfo- oder Carboxylgruppen mit 1.3-Dioxychinolin) bezieht sich auf rote Chromierungsfarbstoffe für Wolle.

D.R.P. 165 327 [B] vom 3. Dezember 1904 ab.

V. z. D. von Azofarbstoffen der Chinolinreihe.

Pat.-Anspr. V. z. D. von Azofarbstoffen der Chinolinreihe, darin bestehend, daß man Diazo- bzw. Diazo-azo-verbindungen der Benzol- oder Naphtalinreihe bzw. Sulfo- und Carbonsäuren derselben mit 1.3-Dioxychinolin kombiniert.

2. Disazofarbstoffe.

1. Gruppe.

Aminoazobenzol usw. als erste Komponente.

Nach D.R.P. 154 533, 1903 [By] gibt Aminoazobenzoldisulfosäure mit bestimmten Naphtolsulfosäuren (z. B. R-Säure) lichtechte Lackfarbstoffe, Aminoazobenzol selbst und die Monosulfosäure im allgemeinen nicht. Als Ausnahme, führt das D.R.P. 198 103, 1906 [B] aus (auch V.St.Am. Pat. 863 396 [B] gehört hierher), gibt 1.4-Naphtolsulfosäure mit Aminoazobenzol(toluol) Farbstoffe, deren Lacke sogar lichtechter sind als die aus der Disulfosäure.

2. Gruppe.

Benzidin usw. als erste Komponente.

D.R.P. 154 668*, 1903 [By] schützte die Herstellung von Lacken des Farbstoffes aus tetrazotiertem Benzidin und 2.6-Naphtylaminsulfosäure. Betont wird die Lichtechtheit. — Einzelne Benzidinfarbstoffe s. a. unter Pyrazolonazofarbstoffe.

3. Gruppe.

Diaminoanthrachinon usw. als erste Komponente.

Die Darstellung von Azofarbstoffen aus α-Amino- und Diaminoanthrachinonen mit verschiedenen α- und β-Naphtolsulfo-

säuren schützte D.R.P. 152 661*, 1903 [By], ähnlich das D.R.P. 161 151*, 1903 [By], das als diazotierte Amine verschiedene α-Aminoanthrachinon- und Diaminoanthrachinonsulfosäuren nennt. Die Nuancen der Lacke gehen von gelbrot bis blaurot bei hoher Lichtechtheit. (S. a. S. 18.)

4. Gruppe.

Diaminodixylylmethan als erste Komponente.

Die Kupplung von tetrazotiertem Diaminodixylylmethan mit R-Salz schützte D.R.P. 169 086*, 1905 [M]. Die Lacke sollen ein hervorragend klares Blaurot zeigen. (Die Base wird dargestellt durch Kondensation von Formaldehyd mit 2 Mol. p-Xylidin.) (S. Heumann IV, 1354.) Der Farbstoff entspricht dem älteren Baumwollscharlach [BK].

5. Gruppe.

Diazotierte Aminophenylnaphtyl-1.2-triazoldisulfosäure als erste Komponente.

Obgleich nicht im strengen Sinne Disazofarbstoffe, mögen diese Kupplungen hier Platz finden. Säuren obiger Konstitution werden dargestellt, indem z. B. diazot. p-Nitranilin mit 1.4.8-Naphtylamindisulfosäure sauer oder alkalisch kombiniert wird; im erhaltenen Azofarbstoff wird der Triazolring durch Oxydation geschlossen, schließlich die Nitrogruppe zur Amidogruppe reduziert, so daß wieder ein diazotierbares Amin entsteht.

p-Aminophenylnaphtyl-1.2-triazol-4.8-disulfosäure-azo-β-Naphtol betrifft das D.R.P. 170 477*, 1904 [A]; die Lacke dieses Farbstoffes sind rot. Die

p-Aminophenylnaphtyl-1.2-triazol-3.8-disulfosäure-azo-β-Naphtoldisulfosäure R-Kombination schützte das D.R.P. 170 513*, 1904 [A]. Die Lacke sind violett. Auf die

m-Aminophenylnaphtyl-1.2-triazol-3.8-disulfosäure-R-Salz-Kupplung bezieht sich das D.R.P. 174 548*, 1904 [A]; die Lacke sind als lichtecht und leuchtend rot beschrieben.

Diese den Triazolkomplex enthaltenden Sulfosäuren stellen nach Konstitution und Entstehungsart eine interessante Körperklasse dar; als Lack-Aminkomponenten scheinen sie allerdings keine große Bedeutung zu besitzen. Als zweite Komponenten,

mit Diazoverbindungen zu auf der Faser diazotierbaren Entwicklungsfarbstoffen für Baumwolle vereinigt, finden ähnliche Körper Verwendung nach D.R.P. 146 375, 1902 [J] (s. Heum. IV, 2, S. 2218).

Hohe Bedeutung als Lackfarbstoff hat kein einziger der hier aufgeführten Disazofarbstoffe.

D.R.P. 152 661* [By] vom 16. Mai 1903 ab.

V. z. D. von Azofarbstoffen aus α-Aminoanthrachinonen.

Pat.-Anspr. V. z. D. von Azofarbstoffen aus α-Aminoanthrachinonen, darin bestehend, daß man diazotierte α-Aminoanthrachinone mit Naphtolsulfosäuren kuppelt.

D.R.P. 154 533 [By] vom 31. Mai 1903 ab.

V. z. H. lichtechter Farblacke.

Pat.-Anspr. V. z. H. lichtechter Farblacke, darin bestehend, daß man die Azofarbstoffe aus diazotierter Aminoazobenzoldisulfosäure und Naphtolsulfosäuren nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke überführt.

D.R.P. 154 668* [By] vom 16. Mai 1903 ab.

V. z. H. lichtechter Farblacke.

Pat.-Anspr. V. z. H. lichtechter Farblacke, darin bestehend, daß man den durch Kuppeln von tetrazotiertem Benzidin mit 2 Mol. 2.6-Naphtylaminsulfosäure erhältlichen Azofarbstoff nach den bei der Pigmentfarbendarstellung üblichen Methoden in Farblacke überführt.

D.R.P. 161 151* [By] vom 30. Mai 1903 ab.

V. z. D. von Azofarbstoffen aus Aminoanthrachinonsulfosäuren.

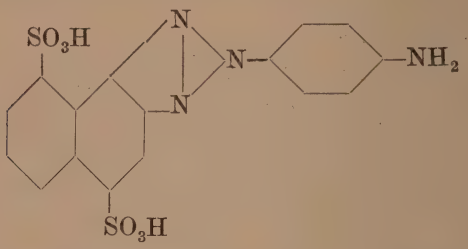
Pat.-Anspr. V. z. D. neuer Azofarbstoffe, darin bestehend, daß man diazotierte Aminoanthrachinonsulfosäuren mit Naphtolsulfosäuren kuppelt.

D.R.P. 169 086* [M] vom 19. Mai 1905 ab.

V. z. D. eines besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Disazofarbstoffes.

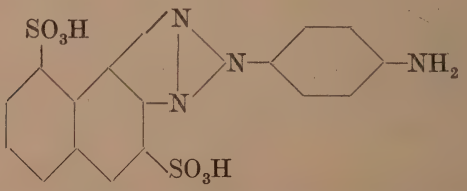
Pat.-Anspr. V. z. D. eines besonders zur Herstellung von Farblacken geeigneten Disazofarbstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß man die Tetrazoverbindung des Diaminodixylylmethans mit R-Salz kombiniert.

D.R.P. 170 477* [A] vom 18. Oktober 1904 ab.
V. z. D. roter Farblacke.
Pat.-Anspr. V. z. D. roter Farblacke aus dem Farbstoff, der durch Kuppelung der Diazoverbindung der p-Aminophenyl-naphtyl-1.2-triazol-4.8-disulfosäure



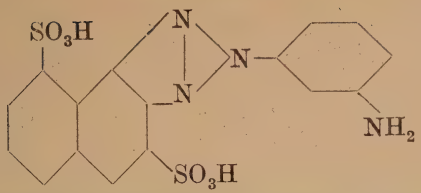
mit β-Naphtol erhalten wird, darin bestehend, daß man diesen Farbstoff nach den verschiedenen Methoden, welche in der Pigmentfabrikation üblich sind, in Lacke überführt.

D.R.P. 170 513* [A] vom 18. Oktober 1904 ab.
V. z. D. violetter Farblacke.
Pat.-Anspr. V. z. D. violetter Farblacke aus dem Farbstoff, der durch Kupplung der Diazoverbindung der p-Aminophenylnaphtyl-1.2-triazol-3.8-disulfosäure



mit β-Naphtol-3.6-disulfosäure erhalten wird, darin bestehend, daß man diesen Farbstoff nach den verschiedenen Methoden, welche in der Pigmentfarbenfabrikation üblich sind, in Lacke überführt.

D.R.P. 174 548 [A] vom 20. Dezember 1904 ab.
V. z. D. roter Farblacke.
Pat.-Anspr. V. z. D. roter Farblacke aus dem Farbstoff, der durch Kupplung der Diazoverbindung der m-Aminophenyl-naphto-1.2-triazol-3.8-disulfosäure folgender Konstitution:



mit β-Naphtol-3.6-disulfosäure entsteht, darin bestehend, daß man diesen Farbstoff nach den verschiedenen Methoden, welche in der Pigmentfarbenfabrikation üblich sind, in Lacke überführt. S. a. Pat. 170 477 und 170 513.

D.R.P. 198 103 [B] vom 12. Juni 1906 ab.

V. z. H. lichtechter Farblacke.

Pat.-Anspr. V. z. H. lichtechter Farblacke, darin bestehend, daß man die Azofarbstoffe aus Aminoazobenzol oder Aminoazotoluol und 1-Naphtol-4-sulfosäure nach den in der Lackfarbenfabrikation üblichen Methoden in Farblacke überführt.

Ein Rückblick auf die Familie der Azofarbstoffe zeigt uns eine Fülle wertvoller Produkte, von denen allerdings kaum eines als in jeder Beziehung ideal bezeichnet werden kann. Der Zahl nach überwiegen weitaus die β-Naphtol-Azofarbstoffe. Soweit sie weder Sulfo- noch Carboxylgruppe besitzen (zur Lackbereitung also fast stets nur mit Substrat gemischt werden), sind sie meist von hoher Licht- und immer von völliger Wasserechtheit, aber nicht immer unbedingt zuverlässig in ihrer Sprit- und Ölfestigkeit, sowie Sublimationsechtheit; die Gruppe der nicht negativ substituierten und die engere Nitranilinrotgruppe sind in dieser Hinsicht sogar völlig ungenügend, m-Nitro-p-Toluidinrot (s. d.) genügt gerade noch, wenn an Sprit- und Ölechtheit nicht zu starke Anforderungen gestellt werden; die Hitzebeständigkeit ist vollkommen genügend, die Lichtechtheit von einer früher bei Azofarbstoffen nicht gekannten Höhe. Stärker negative Belastung des Aminmoleküls wirkt günstig auf sämtliche Echtheitseigenschaften, drängt aber die Nuance, die schon bei m-Nitro-p-Toluidinrot an der Grenze des Gelbrot steht, meist stark nach Orange zu. Die Lichtechtheit nähert sich bei den besten Farbstoffen dieser Klasse der von Krapplacken.

Im allgemeinen sind also die echtesten dieser β-Naphtol-Kombinationen zu wenig blaustichig, die blaueren zu wenig

sprit- und ölecht. Vorteilhaft erweist sich der Eintritt der Carboxylgruppe in die zweite oder der Sulfogruppe in die erste Komponente: die β-Oxynaphtoesäurekombinationen liefern, lichtecht allerdings vorwiegend nur in Form ihrer Kalksalze, Lacke von rein bläulichroter Nuance, die besonders durch ihre Neigung zu bronzieren auffallen (Litholrubin B usw.), p-Nitranilin-o-Sulfosäure andererseits liefert mit β-Naphtol das bewährte Lackrot P, Naphtylaminsulfosäure, die auch bei Oxynaphtoesäurekombinationen vertiefend wirkt, das tiefere Litholrot R.

Die Lichtechtheit gewinnt natürlich durch die Einführung der sauren Gruppen nicht; besonders Litholrot R, das einst einen Markstein in der Entwicklung der Pigmentfarbenindustrie bedeutete, zeigt als einzigen Fehler eine nicht allzu hohe Lichtechtheit; auch die von Lackrot P bleibt gegen die von Helioechtrot usw. weit zurück. Ähnlich bei den Oxynaphtoesäurekombinationen. Eine Ausnahme unter den carboxylhaltigen Säurefarbstoffen bildet Pigmentscharlach 3 B, bei dem wohl eine spezielle Art der Lackbildung die Lichtechtheit der Lacke erhöht, so daß sie sich bei korrekt hergestellten Lacken der des Krapps nähert. Leider sind Säure- und Alkaliechtheit nicht ebenso hoch.

Neuere Patente empfehlen besonders Farbstoffe mit Carboxylgruppen in beiden Komponenten, die an Ölechtheit den einfachen β-Oxynaphtoesäurekombinationen überlegen sein sollen.

Farbstoffe mit anderen als den oben genannten Komponenten sind weniger hervorgetreten, soweit rote Nuancen in Frage kommen; auch von den Disazofarbstoffen hat keiner größere Bedeutung erlangt.

Anders verhält es sich mit den Pyrazolon-Azofarbstoffen. Sie liefern orangegelbe bis grünlichgelbe Nuancen von hoher Lichtechtheit. (Näheres s. d.) Allerdings erreicht die Lichtechtheit auch hier nur ausnahmsweise die von Krapp; bei den sulfierten Farbstoffen dieser Klasse ist sie durchgängig erheblich geringer. Im Verhalten nähern sich den deckenderen Pyrazolon-Azofarbstoffen die unsulfierten Dioxychinolinkombinationen des Pat. 165 327.

So sehen wir drei Höhepunkte unter den neueren Azofarbstoffen: Pigmentscharlach 3 B für blaurote Nuancen, einige negativ substituierte β-Naphtolfarbstoffe für rein rote, gelbrote bis orangefarbige, einzelne Pyrazolon- und Dioxychinolinazo-

farbstoffe für gelbe Töne. Sämtliche stehen in ihrer Lichtechtheit hoch über den älteren Ponceaux-Marken, bleiben aber immerhin gegen die von Krapplacken noch zurück.

II. Chinophtalonderivate.

Das D.R.P. 204 255, 1907 [By] (= V.St.Am. Pat. 890 588, 1908, G. Meyer und [By]) beschreibt die Darstellung eines chlorierten Chinolingelbs durch Kondensation von p-Chlorchinaldin mit Phtalsäureanhydrid und Sulfieren des Kondensationsproduktes. Färbekraft und Lichtechtheit der Lacke sollen gegen die von Chinolingelb beträchtlich gesteigert sein.

D.R.P. 204 255 [By] vom 18. April 1907 ab.

V. z. D. eines gelben Chinolinfarbstoffes.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines gelben Chinolinfarbstoffes, darin bestehend, daß man p-Chlorchinaldin mit Phtalsäureanhydrid kondensiert und das so erhältliche Produkt sulfiert.

III. Nitrofarbstoffe.

Zu den Nitrofarbstoffen zählen die Körper des D.R.P. 210 222, 1907, [By], nach dem in 1.8-Naphtsultam-2.4-disulfosäure durch Nitrierungsmittel die Sulfogruppen ganz oder teilweise durch Nitrogruppen ersetzt werden. Der Sultamring bleibt dabei intakt. Es entstehen klar gelb färbende Wollfarbstoffe, die für die Papier- und Tapetenindustrie wertvolle Lacke geben sollen, auch als Zwischenprodukte Verwendung finden können.

D.R.P. 210 222 [By] vom 5. Juli 1907 ab.

V. z. D. der Nitro-1.8-naphtsultamsulfosäure und des 2.4-Dinitro-1.8-naphtsultams.

Pat.-Anspr. V. z. D. der Nitro-1.8-naphtsultamsulfosäure bzw. des 2.4-Dinitro-1.8-naphtsultams, darin bestehend, daß man 1.8-Naphtsultam-2.4-disulfosäure oder ihre Salze mit Nitrierungsmitteln behandelt.

Von größerer Bedeutung sind einige neuere

Formaldehydkondensationsprodukte.

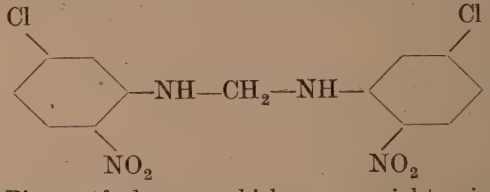
Die Farbstoffe dieser Klasse entstehen durch geeignete Einwirkung von Formaldehyd auf aromatische Amine bzw. Nitramine. Der Formaldehydrest verknüpft z. B., in die Aminogruppen eingreifend, zwei Aminreste, so daß als charakteristischer Komplex eine Verbindung der Methylengruppe mit zwei Imidgruppen erscheint

$$— NH — CH_2 — NH —$$

unterstützt durch chromophore oder auxochrome Wirkung der Substituenten des ursprünglichen aromatischen Ringes, die in diesem Falle in erster Linie Nitrogruppen sind.

Ein älteres, Formaldehydkondensationsprodukte behandelndes Patent ist D.R.P. 158543, 1904 [M] (V.St.Am. Pat. 763756, Homolka, J. Erber u. [M]), das die Behandlung von primären aromatischen Nitroaminen, z. B. Nitro-o-Toluidin $CH_3 . NH_2 . NO_2$ = 1.2.4, mit Formaldehyd schützt. Im Handel ist von diesen Farbstoffen Pigmentchlorin GG (s. d.), dessen grünlichgelbe Lacke ziemlich gute Licht- und Spritechtheit bei sehr guter Wasserechtheit zeigen.

Von neueren Patenten nennt D.R.P. 212594, 1908 [B] (Franz. Pat. 396917, 1908, Engl. Pat. 26714, 1908, V.St.Am. Pat. 932266, 1909, E. Fussenegger und [B]) die Einwirkung von Formaldehyd auf 3-Chlor-6-nitro-1-aminobenzol. Die Komponenten werden bei 70—80° in geschlossenem Gefäß erhitzt, bis keine diazotierbare Substanz mehr nachweisbar ist. Nach dem Erkalten wird das Kondensationsprodukt ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Nach dem Patente besitzt es vermutlich die Formel



und liefert Pigmentfarben von bisher unerreicht reiner grünlichgelber Nuance und sehr guten Echtheitseigenschaften gegenüber Licht, Wasser, Sprit und Kalk.

Eine isomere Verbindung schützt das Zusatzpatent D.R.P. 220 630, 1909 (Engl. Pat. 17 546, 1909), das die entsprechende Kondensation mit 4-Chlor-6-nitro-1-aminobenzol nennt. Die Lichtechtheit wird ebenfalls als hervorragend gerühmt; die Nuance ist leuchtend rötlichgelb.

D.R.P. 158 543 [M] vom 18. März 1904 ab.

V. z. D. von Kondensationsprodukten primärer aromatischer Amine mit Formaldehyd.

Pat.-Anspr. V. z. D. von Kondensationsprodukten primärer aromatischer Amine mit Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die wässerigen Lösungen von Salzen der Nitramine Formaldehyd einwirken läßt.

D.R.P. 212 594 [B] vom 27. Juni 1908 ab.

V. z. D. eines für die Farblackbereitung geeigneten gelben Kondensationsproduktes.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines für die Farblackbereitung geeigneten gelben Kondensationsproduktes, darin bestehend, daß man 3-Chlor-6-nitro-1-aminobenzol mit Formaldehyd behandelt.

D.R.P. 220 630 [B] vom 4. Juni 1909 ab; Zusatz zu 212 594.

V. z. D. eines für die Farblackbereitung geeigneten gelben. Kondensationsproduktes.

Pat.-Anspr. Abänderung in dem Verfahren des Pat. 212 594, darin bestehend, daß man an Stelle des 3-Chlor-6-nitro-1-aminobenzols hier das 4-Chlor-6-nitro-1-aminobenzol verwendet.

IV. Anthrachinonsubstitutionsprodukte.

(Alizarin, Alizarinderivate und Säurefarbstoffe der Anthracenreihe.)

Von Verfahren, die sich auf Alizarin und seine Derivate beziehen und für die Farblackfabrikation spezielleres Interesse bieten, sind in erster Linie zu nennen neuere Methoden zur Darstellung von Alizarin, die den Umweg über die Sulfosäure vermeiden und dadurch größere Reinheit des Produktes erzielen wollen.

Nach D.R.P. 186 526, 1904 [B] (ebenso Franz. Pat. 344 680) entsteht Alizarin direkt aus Anthrachinon durch Erhitzen mit konzentrierten wässerigen Alkalien bei Gegenwart von Oxydationsmitteln wie Kaliumchlorat usw., nach Franz. Pat. 395 137, 1908 [By], Engl. Pat. 19 641, 1908 [By] ist bei Anwendung bedeutend stärkerer Alkalien die Gegenwart oxydierender Körper unnötig, sogar die von Reduktionsmitteln wie Natriumsulfit usw. vorteilhaft. Betont wird die gute Ausbeute und die große Reinheit des Produktes.

Dem Alizarin stehen in der Konstitution nahe Tri-, Tetra-, Penta- und Hexaoxyanthrachinone, die z. B. als Alizarin X, Alizarinbordeaux, Alizarincyanin R und Alizarincyclamin R bzw. Anthracenblau WR bekannt sind.

Neben sulfierten Abkömmlingen der Polyoxyanthrachinone, wozu vor allem das bekannte Säurealizarinblau BB [M] zählt, und denen auch Helioechtviolett AL [By] nahestehen dürfte, liefert die Klasse der aus saurem Bade auf Wolle ziehenden Anthracenfarbstoffe verschiedene neuere Lackfarbstoffe, die sich durch sehr gute Echtheitseigenschaften und einfache Verarbeitungsweise auszeichnen: Während die Oxyanthrachinone fast ausschließlich nach den bei Alizarin üblichen Methoden in Lacke umgewandelt werden, erfolgt bei den oben genannten Säurefarbstoffen die Lackbildung durch Chlorbaryum oder Chlorcalcium usw.; wesentlich ist die Gegenwart größerer Mengen Tonerdehydrat im Substrat. Die Nuancen der Lacke bewegen sich meist in der grünen, blauen bis violetten Region des Spektrums. Da die bisher behandelten Familien, besonders die der Azofarbstoffe, vorwiegend rote, orangefarbige und gelbe Nuancen zeigen, andererseits die älteren Vertreter der Triphenylmethanfarbstoffe usw. zwar brillante grüne, blaue und violette Lacke liefern, aber an Lichtechtheit viel zu wünschen übrig lassen, bilden diese Anthracensäurefarbstoffe eine wertvolle Bereicherung der Farbenskala.

Von den zahlreichen Patenten der Gruppe können hier nur einige typische Vertreter genannt werden.

Neben den bereits erwähnten sulfierten Oxyanthrachinonen erscheinen Sulfosäuren alkylierter Diaminodioxyanthrachinone; so entsteht Alizarindirektblau EB [M] (s. d.) nach D.R.P. 125 576, 1900 [M], das die Sulfierung der entsprechenden Alkylderivate

behandelt. Zweckmäßig werden derartige Reaktionen bei Gegenwart von Borsäure durchgeführt, wodurch zu energische Einwirkung der Schwefelsäure verhindert wird. So z. B. nach D.R.P. 209 321, 1908 [M] bei der Sulfierung symmetrischer Dialkyl-1.4-Diaminoanthrachinone.

Eine zweite, größere Gruppe von Patenten bringt die Einführung von Amino-, Alkylamino- oder Arylaminogruppen ins Anthrachinonmolekül. Entweder werden halogenierte Anthrachinonderivate mit Ammoniak, aliphatischen oder aromatischen Aminen kondensiert, wobei Halogen durch den Aminrest verdrängt wird, oder es werden Amino-, Oxy- (bzw. Alkyl- oder Aryloxy-), Nitro- oder selbst Sulfogruppen ersetzt.

Die den sauren Charakter des fertigen Farbstoffes vollendende Sulfogruppe kann in einer oder beiden Komponenten enthalten sein oder nachträglich durch Sulfieren eingefügt werden, wobei, nach der Methode des Pat. 174 131, 1905 [M], Alkylierung und Sulfierung verknüpft werden können: Aryl-p-diaminoanthrachinone werden mit Dialkylsulfaten erhitzt.

Alizarindirektblau B [M] entsteht durch Kondensation von Bromaminoanthrachinonsulfosäure mit aromatischem Amin und nachträgliches Sulfieren des Kondensationsproduktes (D.R.P. 183 395, 1903 [M]), allgemeiner bilden sich derartige Farbstoffe nach D.R.P. 206 645, 1907 [B] z. B. durch Kondensation von 1.4-Dichloranthrachinonsulfosäure mit Ammoniak, primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminoverbindungen. Die Kondensation erfolgt meist durch Erhitzen der Komponenten im Autoklaven, eventuell unter Zusatz von Natriumacetat, das halogenwasserstoffentziehend wirkt. Die entstandenen Körper, in denen Halogen ein- oder mehrfach durch die Aminogruppe oder durch den eventuell substituierten Rest — NH.R bzw. — NRR′ ersetzt ist, sind als Wollfarbstoffe verwendbar und zeigen rote, grüne, blaue bis schwarze Nuancen.

Ähnlich entsteht p-Diaminoanthrarufindisulfosäure (Alizarinsaphirol B [By]) aus p-Dibromanthrarufindisulfosäure durch Behandlung mit Ammoniak, wobei Kupferpulver als Vermittler dient (D.R.P. 195 139, 1907 [By]).

Bei geeigneter Kondensation von 1.4-Polyaminoanthrachinonen mit Sulfo- oder Carbonsäuren aromatischer Amine erfolgt die Reaktion unter Verdrängung von Aminogruppen, die

Vermittlung geschieht durch Zinnoxydulsalze (D.R.P. 172 464, 1903 [M]); es entstehen grüne bis blaue Säurefarbstoffe. Analog bei Verwendung von p-Aminooxy- bzw. p-Aminomethoxyanthrachinonen (D.R.P. 191 731, 1903 [M] oder von Polyoxyanthrachinonen (D.R.P. 181 879, 1903 [M]).

Unter Pat. 172 464 oder 191 731 fällt Alizarindirektgrün G [M], ähnliche Konstitution zeigt Alizarindirektviolett R [M]; nahe verwandt sind die Helioechtblau- und Alizarincyaningrünmarken der Elberfelder Werke. Einzelne der genannten Farbstoffe wie Alizarindirektviolett R und Alizarindirektblau EB sind typische Beizenfarbstoffe; sie geben auf Chrombeize oder durch entsprechende Nachbehandlung der sauren Wollfärbung Chromlacke von blaugrüner bzw. blaugrauer Farbe.

Eine ausführlichere Darstellung der Patente dieser Gruppe siehe z. B. Lehmann, Chem. Ind. 1907, Nr. 10, S. 229; 1908, Nr. 9, S. 265; 1909, Nr. 13, S. 363; 1910, Nr. 7, S. 217; im folgenden sind nur die Ansprüche der oben genannten Patente aufgeführt.

D.R.P. 186 526 [B] vom 23. Februar 1904 ab.

V. z. D. von Alizarin.

Pat.-Anspr. V. z. direkten Überführung von Anthrachinon in Alizarin, darin bestehend, daß man ersteres mit Alkali unter Zusatz oxydierender Mittel behandelt.

D.R.P. 125 576 [M] vom 23. März 1900 ab.

V. z. D. von Wolle blaufärbenden alkylierten Diaminodioxyanthrachinonsulfosäuren.

Pat.-Anspr. V. z. D. von Wolle blaufärbenden alkylierten Diaminodioxyanthrachinonsulfosäuren, darin bestehend, daß man die durch Einwirkung von Alkylierungsmitteln auf Diaminodioxyanthrachinone bzw. deren Dialkyläther erhaltenen Gemische von verschieden hoch alkylierten Diaminodioxyanthrachinonen bzw. deren Äther mit sulfierenden Mitteln behandelt.

D.R.P. 172 464 [M] vom 1. März 1903 ab.

V. z. D. von grünen bis blauen Farbstoffen der Anthracenreihe.

Pat.-Anspr. V. z. D. von grünen bis blauen Farbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man solche α-Poly-

aminoanthrachinone, die mindestens 2 Aminogruppen in 1.4-Stellung enthalten, mit Sulfosäuren oder Carbonsäuren aromatischer Amine in Gegenwart von essigsaurem Zinnoxydul mit oder ohne Zusatz eines Kondensationsmittels und unter Anwendung eines geeigneten Lösungsmittels erhitzt.

D.R.P. 174 131 [M] vom 21. Mai 1905 ab.

V. z. D. alkylierter Aryl-p-diaminoanthrachinonsulfosäuren.

Pat.-Anspr. V. z. D. alkylierter Aryl-p-diaminoanthrachinonsulfosäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man Aryl-p-diaminoanthrachinone so lange mit Dialkylsulfaten erhitzt, bis keine Zunahme an wasserlöslichen Produkten mehr stattfindet.

D.R.P. 181 879 [M] vom 21. März 1903 ab; Zusatz zu 172464.

V. z. D. von grünen bis blauen Farbstoffen der Anthracenreihe.

Pat.-Anspr. 1. Abänderung des durch Pat. 172464 geschützten Verfahrens zur Darstellung von grünen bis blauen Farbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man an Stelle der daselbst verwendeten α-Polyaminoanthrachinone hier die entsprechenden Polyoxyanthrachinone mit den Alkalisalzen der Sulfosäuren oder Carbonsäuren primärer aromatischer Amine in Gegenwart von Zinnoxydul oder essigsaurem Zinnoxydul kondensiert.

2. Besondere Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man an Stelle des Gemisches der Polyoxyanthrachinone mit Zinnoxydul die entsprechenden Leukooxyanthrachinone verwendet.

D.R.P. 183 395 [M] vom 31. März 1903 ab.

V. z. D. von wasserlöslichen Farbstoffen der Anthracenreihe.

Pat.-Anspr. V. z. D. von wasserlöslichen Farbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man die durch Einwirkung von Brom oder bromentwickelnden Körpern auf 1.5- bzw. 1.8-Aminoanthrachinonsulfosäuren erhältlichen Bromaminoanthrachinonsulfosäuren mit aromatischen Aminen, besonders mit Anilin und p-Toluidin, kondensiert und die so erhaltenen Kondensationsprodukte sulfoniert.

D.R.P. 191 731 [M] vom 1. März 1903 ab; Zusatz zu 172464.

V. z. D. von grünen bis blauen Farbstoffen der Anthracenreihe.

Pat.-Anspr. Abänderung des durch das Pat. 172 464 geschützten Verfahrens zur Darstellung von grünen bis blauen Farbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man an Stelle der dort verwendeten α-Polyaminoanthrachinone hier p-Aminooxyanthrachinone bzw. p-Aminomethoxyanthrachinone mit Sulfosäuren oder Carbonsäuren primärer aromatischer Amine in Gegenwart von essigsaurem Zinnoxydul kondensiert.

D.R.P. 195 139 [By] vom 5. März 1907 ab.

V. z. D. von Anthracenfarbstoffen.

Pat.-Anspr. V. z. D. von Anthracenfarbstoffen durch Ersatz der Halogenatome in den Sulfosäuren der p-Halogenoxyanthrachinone durch Aminogruppen, darin bestehend, daß man diese Körper mit Ammoniak bei Gegenwart von katalytisch wirkenden Substanzen, wie z. B. Kupfer und seinen Verbindungen, behandelt.

D.R.P. 206 645 [B] vom 22. Oktober 1907 ab.

V. z. D. von Farbstoffen der Anthracenreihe.

Pat.-Anspr. V. z. D. von Farbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man die nach dem Verfahren des Franz. Pat. 384 471 erhältlichen Chloranthrachinonsulfosäuren mit Ammoniak oder primären oder sekundären Aminoverbindungen der aliphatischen oder aromatischen Reihe kondensiert und die so erhaltenen Produkte eventuell mit sulfierenden Mitteln behandelt.

D.R.P. 209 321 [M] vom 30. April 1908 ab.

V. z. D. von blauen Farbstoffen der Anthrachinonreihe.

Pat.-Anspr. V. z. D. von blauen Farbstoffen der Anthrachinonreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man symmetrische Dialkyl-1.4-diaminoanthrachinone in Gegenwart von Borsäure sulfiert.

V. Naphtanthrachinon und Derivate.

Nach Engl. Pat. 18 616, 1908 [B] (Franz. Pat. 400 632, 1909) gelangt man zu wertvollen gelben, gut deckenden, wasserechten Pigmenten durch einfaches Mischen von Naphtanthrachinon mit Substraten wie Tonerde, Chinaclay usw. Die dadurch erhaltenen

Pigmente sind, wie das Patent angibt, gegen Licht, Sprit, Kalk und Öl gut beständig.

Ferner erhält man halogenierte Derivate des Naphtanthrachinons nach V.St.Am. Pat. 941 320, 1909 (M. Isler, A. Lüttringhaus, H. v. Diesbach und [B]) durch Phtalsäureanhydrid-Naphtalinkondensation bei entsprechend substituierten Kernen, eventuell auch durch nachträgliche Einführung von Halogen in Naphtanthrachinon. Es entstehen gelbe, gegen Wasser, Alkali und Säure feste Produkte, die auf Pflanzenfaser fixiert werden können, (D.R.P. 223 109 [B], 1909), aber auch zur Pigmentdarstellung geeignet sind.

In diese Gruppe dürfte das Siriusgelb der [B] gehören, das sich in seinen Reaktionen gegen alkalische Reduktionsmittel von Chinoncharakter zeigt. (S. unter Siriusgelb.)

VI. Küpenfarbstoffe.

Wiewohl die Küpenfarbstoffe vorwiegend der Textilindustrie dienen und zur Pigmentfarbendarstellung noch relativ wenige Verwendung finden, mögen sie hier etwas ausführlicher behandelt werden. Einerseits beanspruchen diese Körper ein hohes theoretisches Interesse, andererseits stellen sie wegen ihrer vielfach selbst die von Krapplacken bzw. -Färbungen weit übertreffenden Echtheitseigenschaften eine Art Auslese unter den Farbstoffen dar und werden deshalb, trotz des durch die Ausgangsmaterialien bedingten hohen Preises, mit der Zeit große Bedeutung auch für die Industrie der Körperfarben gewinnen.

Charakteristisch für Küpenfarbstoffe ist bekanntlich die Eigenschaft, durch die Wirkung alkalischer Reduktionsmittel — Verküpung — in lösliche, meist anders gefärbte Hydroverbindungen umgewandelt zu werden, welche Affinität zur pflanzlichen, in einzelnen Gruppen auch zur tierischen Faser zeigen. Sie werden daher von der Faser fixiert; durch nachträgliche Oxydation, die bereits an der Luft stattfindet, gehen sie wieder in den ursprünglichen Farbstoff über.

Die so entstehenden Färbungen zeigen fast ausnahmslos äußerst hohe Echtheit gegenüber den verschiedensten Einflüssen.

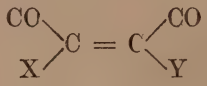
Für die Herstellung von Pigmentfarben, die bei dieser Gruppe durch einfaches Mischen mit geeigneten Substraten erfolgt, ist die Reduzierbarkeit der Farbstoffe insofern von Bedeutung, als es durch sie gelingt, möglichst feine Verteilung der Farbteilchen zu erreichen. (S. D.R.P. 194 136 und besonders 210 223 [B].)

Die bisher bekannten Küpenfarbstoffe lassen sich in zwei Hauptgruppen scheiden, die der indigoiden Farbstoffe und die der Anthracenderivate. Daneben existieren kleinere Gruppen, wie die des Indophenols (s. Schultz-Julius Tab. 1902, Nr. 554, 555); auch Kombinationen der obigen Hauptgruppen unter sich sind bekannt (Engl. Pat. 3206, 1910 [K]; zuerst erwähnten solche Verbindungen Bezdzik und Friedländer).

Hier soll nur auf die indigoiden Farbstoffe kurz, auf die der Anthracenreihe ausführlicher eingegangen werden. Näheres siehe besonders R. Bohn, Ber. 1910, S. 987 ff.

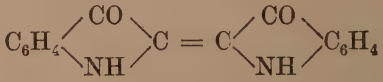
A. Indigoide Farbstoffe.

Nach Friedländer ist für die indigoiden Farbstoffe charakteristisch der Komplex:

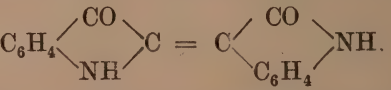


(X, Y = N, S, C (bzw. C_6H_5 usw.) oder O);

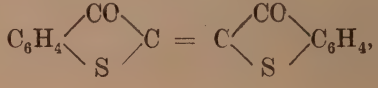
im Indigo selbst ist die Gruppierung



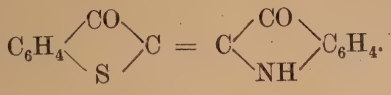
Isomer zu Indigo, aber asymmetrisch konstituiert, ist das (unsubstituiert für die Farbtechnik wertlose) Indirubin:



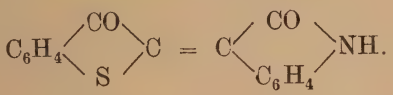
Tritt an Stelle der beiden Imidgruppen des Indigos je ein Schwefelatom, so entsteht Thioindigo,



der erste rote Küpenfarbstoff, zuerst von der Firma [K] technisch hergestellt. Wird nur eine der Imidgruppen durch Schwefel ersetzt, so entsteht ein rotstichig blauer Küpenfarbstoff:

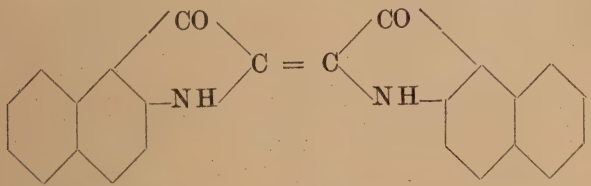


Wertvoller ist ein dazu isomerer Körper von asymmetrischer, dem Indirubintyp entsprechender Bildung:



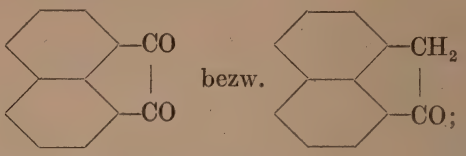
Im Gegensatz zu Indirubin ist dieser Farbstoff (zuerst als Thioindigoscharlach R [K] im Handel) von großer Bedeutung als Küpenfarbstoff. Die Nuance ist ein lebhaftes Scharlach, gegenüber dem bläulichen Rot des symmetrischen Thioindigos.

Endlich können an Stelle eines oder beider Benzolreste Naphtalinreste eintreten, z. B. β-Naphtindigo:



Von jeder dieser Typen leitet sich nun, zunächst durch einfache Substitution, eine Reihe von Derivaten ab. Die größte Rolle hierbei spielen Halogenderivate. Die Nuance gewinnt durch die Substitution meist wesentlich, vor Allem in Bezug auf Leuchtkraft, wie z. B. bei den Brillantindigos der [B]. Eine große Zahl von Patenten, besonders der Firmen [B], [J], [K] und [M] behandelt derartige Körper, so sind die von Engi gefundenen Cibafarben der [J] meist Tri- und Tetrabromderivate von Indigo, Indirubin, Thioindigo, Thioindigoscharlach usw. Sie umfassen alle Nuancen von Grünlichblau bis Rotviolett. Außerdem leiten sich z. B. von Thioindigo verschiedene Thioindigomarken [K] ab, die von Rot bis Violett und Braun gehen, ähnlich die Höchster

Marken Helindonrot 3 B, Helindonorange usw.[1]). Neuere Synthesen in der Thioindigogruppe gehen besonders von Acenaphtenchinon oder Acenaphtenon aus:



hierher gehört z. B. Cibascharlach G.

Besonders wichtig sind die Indigoiden durch ihre Eigenschaft, auch animalische Faser zu färben; die Anthracenküpenfarbstoffe sind meist nur für Pflanzenfaser verwendbar.

Für die Pigmentfarbenindustrie wurde Indigo vielfach versucht, ohne sich recht einzuführen; sein Hauptanwendungsgebiet in dieser Richtung war wohl das der Kunstmalerei, wiewohl Indigo gerade für diese Zwecke durchaus kein Ideal ist (s. auch unter Thioindigo) [2]). Bei Thioindigo liegen die Verhältnisse ähnlich, besonders wegen seiner Ölunechtheit; Thioindigoscharlach und Halogenderivate indigoider Farbstoffe dürften bessere Eignung besitzen, überlegen sind aber beiden Gruppen neuere Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe, von denen unten die Rede sein wird.

B. Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe.[3])

Der für Indigoide charakteristische Komplex findet sich auch im Anthrachinon; zur Vollendung des Farbstoffcharakters müssen aber noch bestimmte andere Faktoren mitwirken (wie ja auch bei Indigo die charakteristische Ringbildung nötig ist): Anthrachinon läßt sich mit Leichtigkeit alkalisch reduzieren — verküpen —, ist aber kein Farbstoff.

---

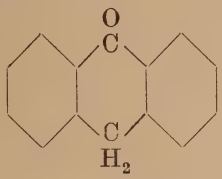
[1]) Näheres über die verschiedenen Patente und über Synthesen besonders in der Thioindigogruppe s. z. B. Rosenberg bzw. Friedländer, Lehnes Färber-Zeitung 1909, Heft 22; ferner Chem.-Ztg. 1910, 247; Chem. Ind. 1909, S. 565 ff.; Walther, Zeitschrift für Farben-Industrie 1909, Heft 23 und 24.

[2]) Siehe z. B. Lincke, Die Malerfarben, 1904, S. 62; A. H. Church, Farben und Malerei, 1908, S. 262, 278 usw.; Eibner, Malmaterialienkunde 1909, S. 207; Täuber, Farbenzeitung 1910, Nr. 30 und Nr. 31.

[3]) Siehe auch Bohn, Ber. 1910, S. 987 ff., sowie des Verfassers Abhandlung Chem.-Ztg. 1910, S. 731, 757, 766, 774, 782.

Die Farbstoffe dieser Gattung entstehen meist durch geeignete Kondensation von zwei oder mehr Anthrachinonmolekülen, wobei mindestens zwei der Carbonylgruppen erhalten bleiben müssen. Neuere Küpenfarbstoffe, von denen unten die Rede sein wird, zeigen ein kleineres Molekül: sie leiten sich durch geeignete Substitution aus nur einem Anthrachinonkern ab.

Nach der Art, in der die kondensierten Moleküle zusammentreten, lassen sich nun zunächst zwei Hauptgruppen unterscheiden. Entweder bleiben sämtliche Carbonylgruppen intakt, so daß wir eigentlich substituierte Anthrachinone vor uns sehen, oder aber sie beteiligen sich zum Teil an der Kondensation, so daß wir die entstandenen Produkte z. B. als Abkömmlinge des Anthrons



auffassen können.

1. Hauptgruppe.

Im Seitenring substituierte Anthrachinone mit intakten Carbonylgruppen.

Wir können vier Typen unterscheiden:

1. Imid-Kettentypus,
2. Imid-Carbonyl-Kettentypus,
3. Azin-Ringtypus mit seinen Analogen,
4. Keton-Ringtypus.

1. Imidtypus.

Die unmittelbaren Vorläufer der Körper dieser Klasse sind die früher schon erwähnten Arylaminoanthrachinone, die z. B. durch Kondensation von Halogenanthrachinon mit aromatischem Amin entstehen, und als deren einfachste Vertreter Verbindungen des Typs

$$A — NH — R$$

erscheinen, in denen der Anthrachinonrest durch die Imidgruppe mit einem aromatischen Rest verbunden ist. Tritt an dessen

Stelle ein zweiter Anthrachinonrest, so entsteht ein Dianthrachinonylamin

A — NH — A.

Die Darstellung erfolgt analog der der Arylaminoanthrachinone: das typische Patent der Gruppe ist D.R.P. 162 824, 1903 [By], nach dem 1-Halogenanthrachinon mit 1-Aminoanthrachinon kondensiert wird. Als mineralsäurebindende Mittel dienen z. B. Natriumacetat, Kalk und dergleichen, als Vermittler Kupferpulver oder Kupfersalze, als Lösungs- oder Verdünnungsmittel Nitrobenzol, Naphtalin usw. Die Firma [M] machte sich diese Imide durch Kondensation von Aminoanthrachinon mit Anthrachinonsulfosäure zugänglich, [B] direkt aus α-Nitro- und Aminoanthrachinon, so daß die Parallele zur Bildung der Arylaminoanthrachinone durch Verdrängung von Halogen-, Nitro- oder Sulfogruppe vollständig ist.

Die Dianthrachinonimide sind mit Ausnahme des α-β-Imides (D.R.P. 174 699, 1905 [By]) keine Küpenfarbstoffe; sie werden es erst durch geeignete Substitution (die direkt oder durch Zusammenlegung geeigneter Komponenten bewirkt werden kann). Anders bei Doppelung des Entstehungsvorganges, wodurch die Gruppe der als Cyclanthrene bekannten Körper vom Typus A — NH — A — NH — A entsteht, die meist direkt kräftige Küpenfarbstoffe sind, natürlich auch in beliebiger Weise substituiert sein können (D.R.P. 184 905, 1906 [B], 206 717, 1908 [B]).

Als Pigmentfarbstoff ist kein Körper der Imidgruppe hervorgetreten; sulfiert dürfte sich mancher als Lackfarbstoff eignen.

2. Gemischter Imid-Carbonyl-Kettentypus.

Charakteristisch ist gegenüber den Imiden die Bindung zweier Komplexe durch eine Kette, die außer der Imidgruppe noch die Carbonylgruppe enthält. Die beiden Gruppen können nebeneinander oder durch Radikale getrennt stehen, jede der beiden kann ein- oder mehrfach in der Kette enthalten sein. Eine Imidgruppe setzt meist an einem Anthrachinonrest ein, so daß diese Körper des Imid-Carbonyl-Typs dann zugleich Aminoanthrachinonabkömmlinge sind. Die einfachste mögliche Kette ist die Verbindung von Imid- und Carbonylgruppe:

— NH — CO —

Sie entsteht gewöhnlich durch Einführung eines Säurerestes in das Aminoanthrachinonmolekül und findet sich demnach z. B. einfach in Monobenzoylderivaten A — NH — CO — C_6H_5, doppelt in Dibenzoylderivaten. Zweifach in einer Kette stehend, treffen wir die — NH — CO — - Gruppierung bei den Succinylderivaten und ähnlichen Dicarbonsäure-Abkömmlingen, für die das Schema

$$A — NH — CO — CH_2 — CH_2 — CO — NH — A$$

bezw.

$$A — NH — CO — X — CO — NH — A$$

charakteristisch ist. An Stelle des zweiten Anthrachinonrestes kann auch ein anderer aromatischer Rest stehen, andererseits kann bei der Gruppierung

$$A — NH — CO — R$$

der Phenylrest auch durch andere aromatische Reste oder durch Anthrachinonyl usw. ersetzt werden. Man faßt die ganze Gruppe als die der Acylderivate zusammen; im Gegensatz zu den Imiden sind schon die einfachsten Körper dieser Art, wie die Benzoylaminoanthrachinone, kräftige Küpenfarbstoffe. Die Nuance der Mono- und Dibenzoylaminoanthrachinone wie auch der Succinylderivate ist vorwiegend gelb (Algolgelbgruppe); Substitution in den Anthrachinonresten ergibt die verschiedensten Färbungen. Einzelne Acylderivate eignen sich auch für tierische Faser, so färbt dibenzoyliertes 1.5-Diamino-8-oxyanthrachinon aus der Küpe Baumwolle, Wolle und Seide blaurot.

Verschiedene neuere Pigmentfarbstoffe dürften zu den Acylderivaten zählen, so besonders die Helioechtgelbmarken. Das Franz. Pat. 414 351, 1910 [By] nennt die Darstellung von Pigmenten aus 1.5- und 1.8-Dibenzoyldiaminoanthrachinonen und davon abgeleiteten Produkten, ähnlich D.R.P. 225 232, 1908.

Die anderen Glieder des Imid-Carbonyl-Typs treten neben den Acylderivaten bisher zurück. In den Harnstoffabkömmlingen einer Anzahl neuerer Patentanmeldungen finden wir die Gruppe

$$— NH — CO — NH —$$

als Bindeglied zwischen zwei Anthrachinonylen oder zwischen Anthrachinonyl und Arylrest usw., kompliziertere Ketten vom Typ

$$— NH — X — CO — X_1 — NH —$$

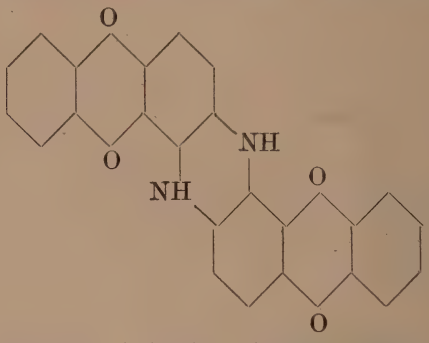
oder

$$—NH—X—CO—CO—X_1—NH—$$

zeigt eine dritte Gruppe von Küpenfarbstoffen, die aus Aminoanthrachinonen und Halogenketonen oder -diketonen entsteht.

3. Azin-Ringtypus mit seinen Analogen.

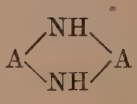
Tritt an Stelle der einfachen Kettenbindung der vorigen Familien eine Doppelbrücke aus zueinander o-ständigen Stickstoffatomen bzw. NH-Gruppen, die die Seitenringe zweier Anthrachinonkerne verbindet, so entsteht der erste technisch dargestellte Küpenfarbstoff, das Indanthren, bzw. seine Isomeren.



Indanthren (Dianthrachinondihydroazin).

Indanthren wurde zuerst durch Kalischmelze von β-Aminoanthrachinon erhalten (R. Bohn, 1901; D.R.P. 129 845, 1901 [B]), später auch auf andere Weise (z. B. nach D.R.P. 158 287, 1903 [By]). Doch ist nach Bohn die Kalischmelze noch heute die beste Methode. Weiteres siehe unter Indanthren. Besonders wichtig sind seine Halogenderivate, entstehend z. B. nach D.R.P. 138 167, 1902 [B], 147 872, 1902 [By], 155 415, 1903 [B], 168 042, 1905 [B]. Das letztere Produkt, durch Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Indanthren entstehend, soll besonders chlorecht sein. (Indanthren selbst wird durch Chlor grün, während es gegen alle anderen praktisch in Betracht kommenden Einflüsse äußerste Echtheit zeigt.)

Im Komplex

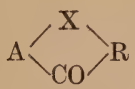


kann die Stelle eines Anthrachinonrestes auch ein Naphtalin- oder anderer aromatischer Rest vertreten, andererseits Brückenstickstoff durch Kohlenstoffbindungen ersetzt sein.

Indanthren und Indanthrenderivate werden als Pigmentfarbstoffe empfohlen.

4. Keton-Ringtypus.

Charakteristisch ist ein aufgepfropfter Ring, ähnlich wie er durch die Skraupsche Synthese im Alizarinblau entstand. Einfachere Pfropfringe geben noch keinen Küpenfarbstoffcharakter, dagegen ist dies der Fall, wenn der Pfropfring den fertigen Komplex zum Acridon, Xanthon oder Thioxanthon macht, entsprechend der Formel



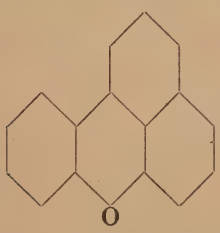
(A = Anthrachinonrest, R = aromatisches Radikal oder Derivat eines solchen, X = NH, O oder S). Derartige Körper entstehen z. B. nach dem Verfahren des Franz. Pat. 408 787, 1909 [B][1]). Die Substitution kann mehrfach am selben Anthrachinonkern eintreten, statt R kann auch ein zweiter Anthrachinonrest stehen.

2. Hauptgruppe.

Am Methylenkohlenstoff des Mittelringes substituierte Anthronderivate.

Wir können zwei Typen unterscheiden:

1. Pfropfkomplexe aus einem Anthronring mit in γ-Stellung einsetzendem Seitenring zur α-Stellung:



Der neue Ring kann ein Benzolring sein oder neben den Kohlenstoffatomen Stickstoff, auch Carbonylgruppen oder

[1]) S. Chem.-Ztg. 1910, Nr. 86, S. 776.

Schwefel (auch in einem Fünfring) enthalten: es entstehen die Benzanthrone, Anthrachinon- und Benzanthronchinoline (durch Glycerin und Schwefelsäure, ähnlich der Skraupschen Synthese), oder Pyridone (meist durch Ringschluß aus Acetylderivaten, z. B. nach D.R.P. 192 201, 1906 [By]), Pyrimidine (z. B. durch Kondensation von Formamid usw. mit Aminoanthrachinon) oder Pyrimidone (aus Harnstoff usw. und Halogenanthrachinonen), Anthrathiazole usw.

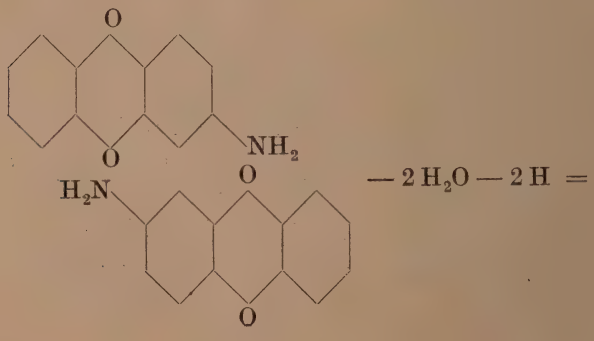
Alle diese Körper dienen fast ausschließlich als Zwischenprodukte; zu Farbstoffen werden sie (außer durch Sulfierung) besonders durch Kombination mit dem Imidtypus oder aber, wie z. B. die Benzanthrone, durch Kalischmelze (siehe unten). Bekannt ist die Algolrotgruppe, eine Vereinigung von Imid- und Pyridonringtypus (D.R.P. 217 395/96, 1907 [B], 218 161, 1908 [B]).

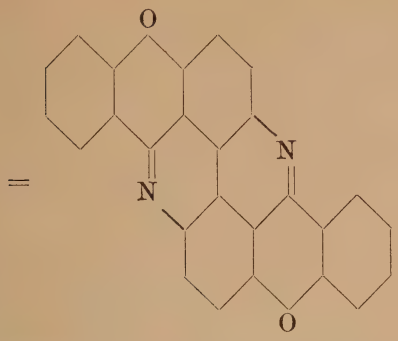
2. Anthronkomplexe.

Meist sind zwei Anthronreste durch an den Methylenkohlenstoffen einsetzende Doppelbindung verbunden. Entweder direkt (Dianthron und Derivate), oder, bei den wichtigeren Farbstoffen dieser Klasse, durch Stickstoff- oder Kohlenstoffdoppelbrücken neben einer einfachen *a-a'*-Bindung oder auf kompliziertere Art.

a) Flavanthrentypus.

Im Gegensatz zum Indanthrenmolekül sehen wir in dem des Flavanthrens nur zwei der ursprünglichen vier Carbonylgruppen intakt; die zwei anderen beteiligen sich an der unter Wasseraustritt erfolgenden Kondensation:





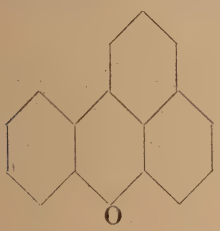
Flavanthren entsteht neben Indanthren in der Kalischmelze von β-Aminoanthrachinon (D.R.P. 133 686, 1901 [B]) und durch direkte Kondensation (D.R.P. 136 015, 1901, besser nach D.R.P. 138 119, 1902 [B]): Oxydation von β-Aminoanthrachinon mit Antimonpentachlorid in siedendem Nitrobenzol. Einführung von Halogen in das Flavanthrenmolekül macht die Nuance röter.

Flavanthren und seine Substitutionsprodukte sind zur Darstellung von Pigmentfarben gut geeignet. (Siehe auch unter Flavanthren.)

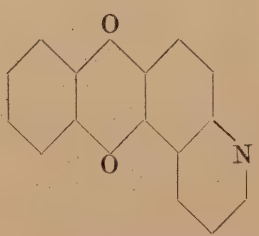
Tritt an Stelle der Stickstoffe des Flavanthrens je eine CH-Gruppe, so entsteht das rein goldgelb färbende Pyranthren (Scholl; Indanthrengoldorange [B]), das ebenfalls als Pigmentfarbstoff empfohlen wird. Halogensubstitution macht auch hier röter und leuchtender.

b) Violanthrentypus.

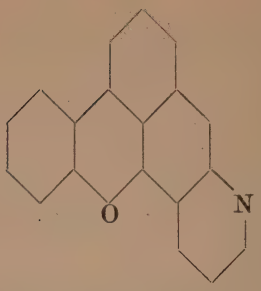
Schon erwähnt wurden Benzanthrone, Anthrachinonchinoline und die Kombination beider, die Benzanthronchinoline, die durch energische Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf Aminoanthrachinon entstehen:



Benzanthron

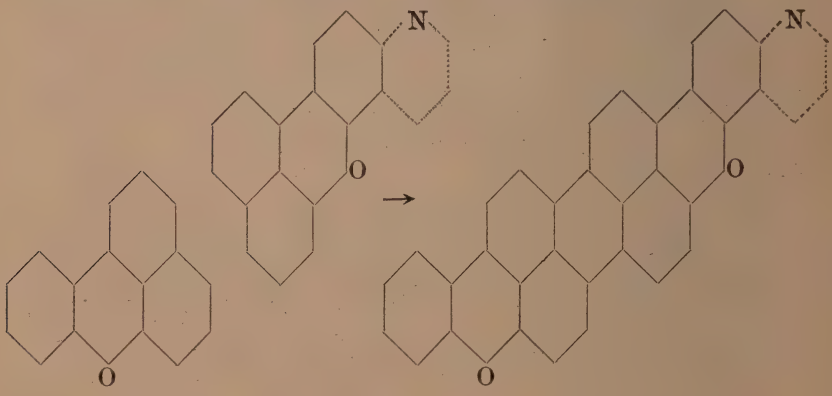


Anthrachinonchinolin



Benzanthronchinolin.

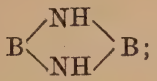
Bei der Alkalischmelze dieser Körper oder besonders auch geeigneter Halogenderivate derselben, (die das Halogen leicht beweglich im Pfropfring enthalten) treten zwei Moleküle zu einem neuen Ring zusammen, der halogenfrei ist, bei Verwendung von Benzanthron auch stickstofffrei. Man faßt diese Körper als Violanthrene, Isoviolanthrene und Cyananthrene zusammen; Indanthrendunkelblau, Indanthrenviolett usw. gehören hierher. (Siehe z. B. D.R.P. 185 221, 1904 [B], 194 252, 1906 [B].)



Die Kondensation erfolgt vermutlich ähnlich obigem Schema bei Verwendung von Benzanthron bzw. Benzanthronchinolin. Cyananthrene, verwandte violette Küpenfarbstoffe, entstehen analog durch Kalischmelze aus Benzanthronchinolinen (D.R.P. 172 609, 1904 [B]).

Die Körper können nachträglich substituiert werden, wodurch sie meist an Lebhaftigkeit der Nuance gewinnen. Noch auf

andere Weise lassen sich derart komplizierte Verbindungen darstellen; doch bleibt die Alkalischmelze die bevorzugte Methode. Auch azinartige Komplexe aus Benzanthronresten sind dargestellt worden:



überhaupt lassen sich die einzelnen Gruppen unter sich fast beliebig kombinieren.

Auf die schwefelhaltigen Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe, zu denen besonders eine Reihe von Cibanonfarben der [J] zählt, kann hier nicht näher eingegangen werden, ebensowenig auf die Patente, die zu Farbstoffen noch unbekannter Konstitution führen. Meist fallen sie wohl in eine der obigen Gruppen.

Die Konstitution der zur Pigmentfarbendarstellung besonders empfohlenen Farbstoffe ist bisher noch nicht mit Sicherheit bekannt geworden; theoretisch müßte ja schließlich fast jeder dieser unlöslichen Farbstoffe dazu brauchbar sein, so daß die Auswahl in erster Linie durch die Herstellungskosten oder durch rein äußerlich physikalische Eigenschaften bestimmt wird. Eine große Anzahl der obengenannten Produkte oder ihrer Verwandten dient, sulfiert, der Wollfärberei; unter ihnen dürfte noch mancher zur Lackdarstellung geeignet sein.

Zum Schlusse mögen noch einige Namen genannt sein, die speziell mit dem Gebiete der Anthracen-Küpenfarbstoffe verknüpft sind: R. Bohn stellte die ersten Farbstoffe dieser Gruppe dar, vor allem Indanthren und Flavanthren; R. Scholl bewies definitiv die Konstitution dieser beiden Körper und ihrer Umwandlungsprodukte, besonders der durch Reduktion entstehenden, stellte außerdem Pyranthren und verwandte Farbstoffe zuerst dar. Einen weiteren Zugang zu Indanthren öffnete Kugel für [By]. (D.R.P. 158 287.) Isler fand die Gruppe der Cyclanthrene, Bally die der Violanthrene, Wolff der Isoviolanthrene; Thomaschewski die Algolrotgruppe. Kačer, J. Deinet, P. Fischer, Wolman, F. Ullmann u. a. stellten neuere Farbstoffe, besonders der Imid- und Acylderivatreihe und vom Pfropfringtyp dar, Schaarschmidt und B. Meyer Schwefelfarben der Anthracenreihe usw.

Von den folgenden Patenten, die nur einen kleinen Bruchteil der Anmeldungen des Gebietes darstellen, und die Mannig-

faltigkeit der Arbeitsmethoden zeigen sollen, beziehen sich auf Dianthrachinonylamine Pat. 162 824, auf Cyclanthrene Pat. 184 905, 197 554, 206 717, auf Acylderivate (Benzoyl-, Succinyl- und andere Abkömmlinge) Pat. 216 772, 210 019, 212 436 und 216 980. Dem ersten Indanthren-Patent, 129 845, und einem zweiten, 158 287, mögen einige auf Halogenindanthrene bezügliche folgen (138 167, 147 872, 155 415, 168 042). Die Angliederung des Pyridonringes betrifft Pat. 192 201, die Vereinigung von Pyridonring- und Imidtypus bringen die Pat. 217 395, 217 396 und 218 161. Flavanthrensynthesen zeigen die Pat. 133 686, 136 015, 138 119 und 141 355, die Darstellung von Violanthrenen, Isoviolanthrenen und Cyananthrenen Pat. 185 221 bzw. 194 252 und 172 609.

Einfache Imide.

D.R.P. 162 824 [By] vom 30. Oktober 1903 ab.

V. z. D. von Dianthrachinonimiden.

Pat.-Anspr. V. z. D. von Dianthrachinonimiden, darin bestehend, daß man Halogenanthrachinonderivate mit Aminoanthrachinonderivaten unter Zusatz von Metallsalzen, z. B. Kupferchlorid, erwärmt.

Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel dient Naphtalin, Nitrobenzol usw., als Vermittler eine Kupferverbindung; Mineralsäure entziehend wirkt z. B. entwässertes essigsaures Natron. Die Kondensation erfolgt durch mehrstündiges Kochen.

Cyclanthrene.

D.R.P. 184 905 [B] vom 19. April 1906 ab.

V. z. D. von roten Küpenfarbstoffen.

Pat.-Anspr. V. z. D. von roten Küpenfarbstoffen, darin bestehend, daß man Diaminoanthrachinone, insbesondere 1.5-Diaminoanthrachinone, *a*- und *δ*-Diaminoanthrachinon mit 2 Molekülen 2-Chloranthrachinon kondensiert.

Die Kondensation erfolgt analog der der Di-Imide, ebenso beim folgenden Zusatzpatent. (Ähnlich kann nach dem Zusatz D.R.P. 197 554, 1907, Dihalogenanthrachinon mit zwei Molekülen eines Aminoanthrachinons kondensiert werden.)

D.R.P. 206 717 [B] vom 3. März 1908 ab; Zusatz zu 184 905. V. z. D. von roten Küpenfarbstoffen.

Pat.-Anspr. Weitere Abänderung des durch Pat. 184 905 geschützten Verfahrens zur Darstellung von roten Küpenfarbstoffen, darin bestehend, daß man hier 1-Amino-6-halogenanthrachinone oder 1-Amino-7-halogenanthrachinone mit sich selbst oder Gemische derselben unter sich, oder daß man die genannten Aminohalogenanthrachinone mit $\alpha.\alpha$-Diaminoanthrachinonen oder mit $\beta.\beta$-Dihalogenanthrachinonen kondensiert.

Acylderivate.

D.R.P. 216 772 [By] vom 17. November 1908 ab.

V. z. D. von Benzoylaminoanthrachinonen und deren Derivaten.

Pat.-Anspr. V. z. D. von Benzoylaminoanthrachinonen und deren Derivaten, darin bestehend, daß man Benzamid bzw. dessen im Benzolkern substituierte Derivate mit Halogenanthrachinonen oder deren Derivaten kondensiert.

Zum Beisp. werden 10 Teile α-Bromanthrachinon mit 20 Teilen Benzamid und 30 Teilen Nitrobenzol unter Zusatz von 10 Teilen entwässertem Natriumacetat und 0,5 Teilen Kupferchlorid gekocht, bis kein unverändertes Bromanthrachinon mehr nachzuweisen ist. Das erhaltene Benzoyl-α-aminoanthrachinon färbt aus der Küpe ein schönes echtes Gelb auf ungebeizte Baumwolle.

D.R.P. 210 019 [By] vom 1. Mai 1908 ab.

V. z. D. von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten.

Pat.-Anspr. V. z. D. von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten, darin bestehend, daß man Aminoanthrachinone und deren Derivate mit Bernsteinsäure behandelt.

Der Bernsteinsäurerest greift in zwei Aminogruppen ein. Zur Vollendung der Reaktion genügt z. B. mehrstündiges Kochen in Nitrobenzol.

D.R.P. 212 436 [By] vom 27. Mai 1908 ab; Zusatz zu 210 019. V. z. D. von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten.

Pat.-Anspr. Abänderung des durch Pat. 210 019 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man statt der dort benutzten Bernsteinsäure hier ihr Anhydrid oder solche

Derivate derselben verwendet, bei welchen das Hydroxyl der Carboxylgruppe durch leicht reagierende bzw. substituierbare Atome oder Radikale ersetzt ist.

Genannt wird z. B. Anhydrid, Chlorid, Amid, Imid usw. der betreffenden Säure, außerdem die Verwendung von Kondensationsmitteln. Nach einem weiteren Zusatz, D. R. P. 223510, 1908 wird das Zwischenprodukt aus Bernsteinsäure usw. und einem Aminoanthrachinonmolekül mit einem weiteren Molekül desselben oder eines anderen Aminoanthrachinons vereinigt.

D.R.P. 216 980 [By] vom 27. Mai 1908 ab; Zusatz zu 210 019. V. z. D. von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten.

Pat.-Anspr. Weitere Ausbildung des durch Pat. 210 019 bzw. dessen Zusatz 212 436 geschützten Verfahrens zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten, darin bestehend, daß man statt der dort benutzten Bernsteinsäure bzw. deren Anhydrid oder deren in der Carboxylgruppe durch ein leicht reagierendes Atom oder Radikal substituierten Derivaten hier andere zweibasische Säuren bzw. deren entsprechende Derivate mit Aminoanthrachinonen bzw. ihren Derivaten kondensiert.

Genannt wird eine Reihe aliphatischer und aromatischer zweibasischer Säuren, wie Malonsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleïnsäure, Phtalsäure bzw. Phtalsäureanhydrid usw. Kondensiert wird z. B. in Nitrobenzol bei Gegenwart von Phosphorpentachlorid, Chlorzink, Borsäure usw. Das Zus.-Pat. 224 808, 1908 entspricht obigem Pat. 223 510.

Indanthren usw.

D.R.P. 129 845 [B] vom 6. Februar 1901 ab.

V. z. D. eines blauen Farbstoffes der Anthracenreihe.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines blauen Farbstoffes der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man β-Aminoanthrachinon, seine Sulfosäure oder die Hydrierungsprodukte dieser Körper mit Alkali verschmilzt, die Schmelze unter Luftzutritt in Wasser löst und die alkalilöslichen Nebenprodukte der Reaktion durch Filtrieren entfernt.

Als Temperatur wird die von ca. 250° C angegeben. Zunächst entsteht vorübergehend Alizarin.

D.R.P. 158 287 [By] vom 29. September 1903 ab.

V. z. D. blauer bis grüner Farbstoffe der Anthracenreihe.

Pat.-Anspr. V. z. D. blauer bis grüner Farbstoffe der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man auf 1.2-Aminohalogenanthrachinone bzw. deren Derivate Metallsalze in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels einwirken läßt.

Mit diesem Verfahren öffnete sich die Firma [By] einen Zugang zum Indanthren. Die Kondensation kann in der üblichen Weise z. B. in Nitrobenzollösung durch Natriumacetat, Natriumcarbonat oder gebrannten Kalk bei Gegenwart von Kupfersalzen als Vermittlern erfolgen.

D.R.P. 138 167 [B] vom 16. Januar 1902 ab.

V. z. D. von Farbstoffen der Anthracenreihe.

Pat.-Anspr. V. z. D. von Halogenderivaten des Farbstoffgemisches der Patentschrift 129 845 bzw. seiner in der Patentschrift 135 407 beschriebenen Bestandteile, darin bebestehend, daß man den Farbstoff oder seine Bestandteile mit Halogen oder halogenentwickelnden Mitteln behandelt.

D.R.P. 147 872 [By] vom 25. Oktober 1902 ab.

V. z. D. von blauen halogenhaltigen Farbstoffen der Anthracenreihe.

Pat.-Anspr. V. z. D. von blauen halogenhaltigen Farbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man Halogenwasserstoffsäuren auf das durch Oxydation des Indanthrens (vgl. Patentschrift 129 845) erhältliche gelbe Produkt einwirken läßt.

Gemeint ist das Azin; mit diesem Patente betrat die Firma [By] das Indanthrengebiet.

D.R.P. 155 415 [B] vom 11. September 1903 ab; Zusatz zu 138 167.

V. z. D. von Farbstoffen der Anthracenreihe.

Pat.-Anspr. Abänderung des durch das Hauptpatent 138 167 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man an Stelle von Halogen oder halogenentwickelnden Mitteln hier ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Salzsäure anwendet und das erhaltene Produkt eventuell noch reduziert.

Zunächst entsteht bei von 10-50° C gehender Reaktionstemperatur ein gelbbraun gefärbtes Produkt, das Azin des

betreffenden Chlor-Indanthrens. Indanthrenblau GCD fällt unter dieses Patent.

D.R.P. 168 042 [B] vom 26. April 1905 ab; Zusatz zu 138 167. V. z. D. von Farbstoffen der Anthracenreihe.

Pat.-Anspr. Abänderung des durch das Pat. 138 167 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man hier Antimonpentachlorid in der Wärme in Gegenwart eines Verdünnungsmittels auf Indanthren einwirken läßt.

Z. B. werden 10 kg Indanthren mit 100 kg Nitrobenzol und 30 kg Antimonpentachlorid eine Stunde gekocht. Betont wird die Chlorechtheit des Produktes.

Pyridone.

D.R.P. 192 201 [By] vom 23. März 1906 ab.

V. z. D. von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten.

Pat.-Anspr. V. z. D. von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten, darin bestehend, daß man alkalisch reagierende Kondensationsmittel auf die Acetylderivate sekundärer *a*-Alkylamino- oder Arylaminoanthrachinone einwirken läßt.

Die Kondensation erfolgt z. B. durch mehrstündiges Kochen mit konzentrierter Lauge; die Körper haben basischen Charakter. Die Substitution der Aminogruppe ist zweckmäßig, da sonst leicht Verseifung eintritt. Nach Zusatzpatent 209 035, 1907, erfolgt Acetylierung und Ringschluß in einer Operation.

Pyridon- mit Imidtyp.

D.R.P. 217 395 [B] vom 14. Mai 1907 ab.

V. z. D. von roten Küpenfarbstoffen.

Pat.-Anspr. V. z. D. von roten Küpenfarbstoffen, darin bestehend, daß man 4-Amino-2-methylanthrapyridon mit 2-Halogen- oder mit 2.6- oder 2.7-Dihalogenanthrachinonen kondensiert.

Z. B. werden die Komponenten in Nitrobenzollösung mit essigsaurem Natron und Kupferchlorür einige Stunden unter Rückflußkühlung gekocht.

D.R.P. 217 396 [B] vom 29. Dezember 1907 ab; Zusatz zu 217 395.

V. z. D. von roten Küpenfarbstoffen.

Pat.-Anspr. Weitere Ausbildung des durch das Hauptpatent 217 395 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man hier 4-Halogen-2-methylanthrapyridon mit 2-Amino- bzw. 2.6- oder 2.7-Diaminoanthrachinonen kondensiert.

Die Reaktion verläuft auf diese Weise leichter, gelingt z. B. schon durch Erhitzen mit Wasser, Phenol usw. unter Druck; vorteilhaft wirkt Zusatz säurebindender Mittel (Natriumacetat).

D.R.P. 218 161 [B] vom 19. Januar 1908 ab; Zusatz zu 217 395. V. z. D. von roten Küpenfarbstoffen.

Pat.-Anspr. Abänderung des durch Pat. 217 396 (Zusatz zu Pat. 217 395) geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man an Stelle von 4-Halogen-2-methylanthrapyridonen hier 4-Halogen-2-methyl-1-acetaminoanthrachinone mit 2-Amino- bzw. 2.6- oder 2.7-Diaminoanthrachinonen kondensiert.

Die gesonderte Darstellung der Anthrapyridone fällt also weg. Die Kondensation erfolgt z. B. durch entwässertes essigsaures Natron beim Erhitzen der Komponenten in Phenol unter Druck (beispielsweise während 10 Stunden auf 230—240° C),

Flavanthren.

D.R.P. 133 686 [B] vom 6. September 1901 ab.

V. z. D. eines gelben Farbstoffes der Anthracenreihe.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines gelben Farbstoffes der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man β-Aminoanthrachinon mit Alkali, mit oder ohne Zusatz eines Oxydationsmittels bei 330—350° C verschmilzt, die Schmelze unter Luftzutritt in Wasser löst und die alkalilöslichen Nebenprodukte der Reaktion durch Filtrieren entfernt.

Der Unterschied gegen die Indanthrenschmelze (Pat. 129 845) besteht also in erster Linie in der höheren Reaktionstemperatur, die die Bildung des Flavanthrens bewirkt.

D.R.P. 136 015 [B] vom 3. Dezember 1901 ab.

V. z. D. eines gelben Farbstoffes der Anthracenreihe.

Pat.-Anspr. V. z. D. eines gelben Farbstoffes der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man β-Aminoanthrachinon mit wasserfreiem Aluminiumchlorid behandelt.

Als Reaktionstemperatur wird die von 250—280° C angegeben. Das Produkt ist relativ unrein.

D.R.P. 138 119 [B] vom 6. April 1902 ab; Zusatz zu 136 015. V. z. D. eines gelben Farbstoffes der Anthracenreihe.

Pat.-Anspr. Abänderung des in der Patentschrift 136 015 beschriebenen Verfahrens zur Darstellung eines gelben Farbstoffes der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man an Stelle von Aluminiumchlorid hier Antimonpentachlorid in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels verwendet.

Reinheit und Ausbeute befriedigen nach Angabe des Patentes vollkommen.

D.R.P. 141 355 [B] vom 26. Oktober 1901 ab; Zusatz zu 139 633. V. z. D. von Farbstoffen der Anthracenreihe.

Pat.-Anspr. Abänderung des in der Patentschrift 139 633 beschriebenen Verfahrens zur Darstellung von Mischungen des nach der Patentschrift 129 845 erhältlichen blauen und des in der Patentschrift 133 686 beschriebenen gelben Farbstoffes, darin bestehend, daß man β-Aminoanthrachinon statt mit Chromsäure mit sonstigen sauren Oxydationsmitteln behandelt.

Z. B. entsteht durch Braunstein in salpetersaurer Lösung bei 80° C vorwiegend der gelbe Farbstoff (Flavanthren), durch Bleisuperoxyd in siedendem Eisessig hauptsächlich der blaue.

Violanthrene usw.

D.R.P. 185 221 [B] vom 29. Juni 1904 ab; Zusatz zu 172 609. V. z. D. von Farbstoffen der Anthracenreihe.

Pat.-Anspr. Abänderung des Verfahrens nach Pat. 172 609, darin bestehend, daß man an Stelle der dort verwendeten Kondensationsprodukte aus Aminoanthrachinon und Glycerin hier die nach dem Verfahren des Pat. 176 018 darstellbaren Kondensationsprodukte aus Anthrachinonderivaten und Glycerin mit kaustischen Alkalien verschmilzt.

Die Farbstoffe färben aus fuchsinrot fluoreszierender Küpe blauviolett.

D.R.P. 194 252 [B] vom 23. August 1906 ab; Zusatz zu 185 221. V. z. D. von Farbstoffen der Anthracenreihe.

Pat.-Anspr. Neuerung in dem Verfahren des Pat. 185 221,

darin bestehend, daß man an Stelle der dort verwendeten Kondensationsprodukte hier die gemäß dem Verfahren des Zusatzes 6719 zum Franz. Pat. 349 531 erhältlichen Halogenbenzanthrone mit Ätzalkalien oder Alkalialkoholaten behandelt.

Die Produkte sind vorwiegend halogenfrei, aber nicht identisch mit den Violanthrenen, sondern röter und leuchtender. Die Kondensation wird durch Alkalien oder Alkoholate bewirkt.

D.R.P. 172 609 [B] vom 26. März 1904 ab.

V. z. D. von Farbstoffen der Anthracenreihe.

Pat.-Anspr. V. z. D. von Farbstoffen der Anthracenreihe, darin bestehend, daß man die nach dem Verfahren des Pat. 171 939 aus Aminoanthrachinonen und Glycerin darstellbaren Kondensationsprodukte mit kaustischen Alkalien behandelt.

Die Benzanthronchinoline des Pat. 171 939 werden z. B. bei von 150—230° gehender Temperatur mit Ätzalkali verschmolzen. Vorteilhaft ist die Anwendung alkoholischen Kalis.

VII. Besondere Verfahren bei der Darstellung von Farbstoffen und Farblacken.

Das Franz. Pat. 381 204, 1907 [D] behandelt die Verwendung von Türkischrotöl bei der Kupplung von Azofarbstoffen mit Sulfogruppen, besonders bei der Kombination von diazotierter 2-Naphtylamin-1-Sulfosäure mit β-Naphtol. Die Lacke sollen auf diese Weise erheblich blauer werden als bei normaler Kombination. Statt Rotöl können auch andere in gleicher Weise kolloidale Fällung begünstigende Körper verwendet werden, z. B. Stearinsäure, Albumin, Casein usw. Nach dem Franz. Pat. 381 205, 1907 [D] werden in üblicher Weise gefällte Baryumlacke aus Azofarbstoffen mit einer oder mit mehreren Sulfogruppen zwecks Lackbereitung einfach nach dem Trocknen mit geeignetem Substrat vermahlen. (Siehe unten die älteren ähnlichen Patente der [B].)

Das Franz. Pat. 381 206, 1907 [D] nannte die Herstellung von Farblacken aus Azofarbstoffen mit Sulfogruppen in einer oder in beiden Komponenten in der Weise, daß die Farblacke direkt bei der Kupplung gebildet werden, also nicht, wie sonst

üblich, auf dem Wege über das mehr oder weniger lösliche Farbstoff-Alkalisalz usw. durch doppelte Umsetzung. Eine besondere Ausführungsform ist gegeben durch die Gegenwart von Fettsäuren, Glycerin usw. bei der Kupplung. Z. B. wird diazotiertes sulfanilsaures Baryum nach dem Neutralisieren mittels Baryumcarbonat mit β-Naphtol bei Gegenwart von Rotöl gekuppelt. Liegt die Sulfogruppe in der zweiten Komponente, so wird diese zunächst in ihr Barytsalz usw. übergeführt. Das Verfahren sollte reinere Lacke geben als die üblichen Prozesse, außerdem die Lackdarstellung vereinfachen. — Vor allem würde es die Darstellung gewisser Lacke, z. B. von Litholrotlacken, ohne direkte Verletzung des betreffenden Patentes erlauben. Der Patentanspruch des D.R.P. 112 833, 1899 [B] lautet: „Verfahren zur Darstellung bläulichroter, unlöslicher Farblacke aus dem durch Kombination von diazotierter β_1-Naphtylamin-a_1-sulfosäure mit β-Naphtol entstehenden Farbstoff, darin bestehend, daß man entweder die Alkalisalze bzw. das Ammoniaksalz desselben oder die freie Farbsäure in wässeriger Lösung bzw. Suspension in der Hitze mit suspendierten Metalloxyden, -hydroxyden oder -carbonaten, oder aber mit Metallsalzlösungen behandelt."

Nach der Darstellung der Firma [D] entsteht nun der Lack nach dem Franz. Pat. 381 206 in der Weise, daß das Barytsalz bereits in der Aminosäure bezw. Diazoverbindung gebildet ist, und dann erst die Kupplung mit β-Naphtol vollendet wird. Also ein Verfahren, das nicht direkt unter den Schutz des Pat. 112 833 fällt. Gegen die dem Franz. Pat. 381 206 entsprechende D. P. Anm. U 2975, 1906 wurde von anderer Seite Einspruch erhoben, ebenso gegen die Zusätze W 27 645 und W 28 804, 1907 [D]. W. 27 645 dehnt das Verfahren auf Farbstoffe mit Carboxylgruppen aus, so daß auch die wertvollen Komponenten Anthranilsäure und β-Oxynaphtoesäure in den Bereich dieser Patente gezogen würden. Nach W 28 804 endlich erfolgt die Diazotierung der Amine oder Aminosäuren bzw. der Baryumsalze mittels Schwefelsäure und Baryumnitrit, die Kupplung selbst unter Benutzung der Carbonate bzw. Hydroxyde von Baryum, Strontium und Calcium als Kupplungsvermittler. Betont wird die Reinheit der entstehenden Produkte und die vollständige Ausnützung der Rohmaterialien.

In ähnlicher Weise behandelt das V.St.Am. Pat. 918 244, 1909 (E. Würthner & Siegle & Co., Stuttgart) die Lackbildung aus sulfogruppenhaltigen Azofarbstoffen mittels Metallsalzen, in der Weise, daß das als Fällungsmittel dienende Metallsalz, z. B. Chlorbaryum, vor der Bildung des Azofarbstoffes zugegeben wird, beispielsweise zu wie üblich diazotierter β-Naphtylamin-α-Sulfosäure, und daß dann erst die Kupplung, z. B. mit β-Naphtol in alkalischer Lösung, erfolgt.

Durch Vereinigung von diazotierter 2-Naphtylamin-1-sulfosäure mit einer heißen β-Naphtollösung, die eine Calciumverbindung wie Chlorcalcium, daneben vorteilhaft Rotöl usw. enthält, entsteht nach D. Pat. Anm. F 25 176, 1908 [M] ein Farblack von bordeauxroter Nuance, also nicht der normale Calciumlack des Litholrots. Er ist ölunlöslich und gut lichtecht.

Ein Engl. Pat. 4859, 1909 [D] betrifft die Behandlung des Farbstoffes aus 2-Naphtylamin-1-Sulfosäure und β-Naphtol, also ebenfalls von Litholrot R, mit geeigneten Kondensationsmitteln, z. B. Essigsäureanhydrid, wobei, vermutlich unter Verkettung zweier Moleküle unter Wasseraustritt aus den Hydroxylgruppen, ein neuer, nunmehr dunkelroter Farbstoff entstehe, der sich besonders zur Darstellung von Lacken eignen soll. Erhitzen mit Wasser regeneriert den Farbstoff.

Von älteren Verfahren, die fertige Lacke auf die denkbar einfachste Weise — auf dem Kollergang — darstellen lassen, sind zu nennen die der D.R.P. 152 305*, 1903 und Zus. 152 344*, 1903, sowie D.R.P. 175 630, 1905, sämtlich der [B]. Das erste macht niedrig schmelzende, eventuell bei gewöhnlicher Temperatur schon halbflüssige oder schmierenförmige Farbstoffe wie den aus Roh-Xylidin und β-Naphtol für Lackdarstellung nutzbar, z. B. durch Zusammenmahlen mit Substraten; das Zusatzpatent dehnt das Verfahren auch auf höher schmelzende Farbstoffe aus, die mit Verflüssigungsmitteln (Alkalisalze höherer Fettsäuren, Glycerin, Phenole usw.) versetzt werden; Pat. 175 630 endlich schützt die direkte Bildung der Lacke der Patente 112 833 und 120 322 während des Kollerns mit dem Substrat, z. B. durch allmählichen Zusatz von Chlorbaryumlösung.

Die Wirkungsweise von Preßluft zur Überführung von Lösungen in fein verteilte Form benützen die D.R.P. 189 269*, 1907 (Knueppel, Tempelhof) zur Herstellung von Körperfarben und das Franz.

Pat. 377 533, 1907 [B] zur Darstellung von Indigo usw.: Leuko- bzw. Hydroderivate von Indigofarbstoffen werden, in Lösung mit Dampf, Luft usw. fein zerstäubt, gleichzeitig mit Oxydationsmitteln (eventuell oxydierendem Luftstrom) in Berührung gebracht. Das Verfahren kann auch direkt auf die Phenylglycinschmelze angewendet werden, auch auf Schwefelfarbstoffe; man erhält das Reaktionsprodukt in äußerst fein verteilter Form. Ähnlich D.R.P. 194 136*, 1907 [B].

Das D.R.P. 210 223, 1908 [B] (Franz. Pat. 392 859, 1908, Engl. Pat. 14 338, 1908) schützt die Überführung von Küpenfarbstoffen wie Indanthren usw. in für Pigmentfarben besonders geeignete Form, durch Kombinieren einer für vollständige Verküpung nicht zureichenden Menge alkalischen Reduktionsmittels (Traubenzucker in alkalischer Lösung) mit der Wirkung von Gebläseluft.

Z. B. werden 1000 kg Indanthren RS von 10 % in 9000 L. Wasser mit 900 kg Lauge von 40° Bé versetzt und 500 kg Glucose zugegeben. Nach einhalbstündigem bis einstündigem Kochen, eventuell unter Einblasen von Luft, wird gewaschen und filtriert. Das Verfahren bewirkt größere Farbstärke und leuchtendere grünstichigere Nuance im Pigment; wohl durch feinere Verteilung.

In ähnlicher Weise werden nach D.R.P. 222 191, 1909 [B] Küpenfarbstoffe besonders der Indanthren-, Indigo- und Thioindigoreihe als frische Preßkuchen mit einer Lösung von Sulfitcelluloselauge behandelt, bis der gewünschte Grad feiner Verteilung erreicht ist. Sie kann bis zu kolloidaler Form gehen. Auch die Leukoverbindungen oder Komponenten der Farbstoffe können so behandelt werden. Die nötige Menge der Lauge ist gering, oft genügen Bruchteile von Prozenten des trockenen Farbstoffes.

Eine Reihe älterer und neuerer Patente, welche besondere Verfahren behandeln, ist in den folgenden Patentansprüchen aufgeführt; größere Bedeutung hat kaum eines davon; die Mehrzahl wurde bereits wieder gelöscht, mag aber Interesse halber mit erwähnt werden.

Genannt sei noch der immerhin originellen Idee wegen eine D.P. Anm. A 16413 [1]), die sich auf die Herstellung bleichbarer

[1]) Inzwischen als D.R.P. 225275 [A] vom 24. November 1908 erschienen.

Buchdruckschwärzen aus Schwefelfarbstoffen oder geeigneten Azofarbstoffen bzw. ihren Lacken bezieht. Die allgemeine Einführung derartiger Farben an Stelle der billigen Zeitungsruße dürfte allerdings, abgesehen von Druckbarkeit usw., schon an der Preisfrage scheitern.

D.R.P. 134 707* [M] vom 17. Januar 1901 ab.

V. z. H. von Doppellacken.

Pat.-Anspr. V. z. H. echter Doppellacke, dadurch gekennzeichnet, daß die Nitro-, Azo-, Säure- und Resorcinfarbstoffe durch die Einwirkung der Hydroxyde des Bleies, Zinkes, oder der Erdalkalimetalle bei Gegenwart von Aluminiumhydroxyd zur Fällung gebracht werden.

D.R.P. 148 506* [O] vom 28. Mai 1903 ab.

V. z. D. blauer bis blauschwarzer Farblacke.

Pat.-Anspr. V. z. D. blauer bis blauschwarzer Farblacke, darin bestehend, daß man den durch Behandeln von 2.5.7-Diazonaphtolsulfosäure mit Alkalien darstellbaren Farbstoff nach den bei der Lackfabrikation üblichen Fällungsmethoden ausfällt, wobei Darstellung und Ausfällung des Farbstoffes auf ein Substrat entweder nacheinander oder gleichzeitig erfolgen kann.

D.R.P. 150 765* [M] vom 5. August 1902 ab.

V. z. H. von Lacken aus Schwefelfarbstoffen.

Pat.-Anspr. V. z. H. von Lacken aus Schwefelfarbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lösung der in bekannter Weise gereinigten Erdalkalimetallsalze der Schwefelfarbstoffe mit der Lösung eines geeigneten Metallsalzes unter vorheriger Zufügung oder gleichzeitiger Bildung eines Substrates versetzt, worauf das Bad bis zur vollständigen Bildung des Lackes erhitzt wird.

D.R.P. 152 305* [B] vom 14. Juni 1903 ab.

V. z. D. von Farblacken.

Pat.-Anspr. V. z. D. von Farblacken, darin bestehend, daß man niedrig bzw. auf dem Wasser- oder Dampfbad schmelzende Azofarbstoffe oder Azofarbstoffgemische mit Substraten und eventuell noch anderen Farbstoffen in trockener oder angeteigter Form mit oder ohne Zusatz von

Mitteln, welche die Schmelzbarkeit der Farbstoffe erleichtern, innig vermischt und eventuell trocknet.

D.R.P. 152 344* [B] vom 26. Juli 1903 ab; Zusatz zu 152 305. V. z. D. von Farblacken.

Pat.-Anspr. Abänderung des durch Pat. 152 305 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Farblacken, darin bestehend, daß man die dort verwendeten Azofarbstoffe durch höher schmelzende ersetzt unter gleichzeitiger Verwendung von Mitteln, welche, mit diesen Farbstoffen auf dem Wasser- oder Dampfbad geschmolzen, homogene Massen bilden.

D.R.P. 175 630 [B] vom 5. Dezember 1905 ab; Zusatz zu 112 833. V. z. D. roter Farblacke.

Pat.-Anspr. Abänderung des in den Pat. 112 833 und 120 322 beschriebenen Verfahrens zur Überführung der dort genannten Azofarbstoffe in ihre Metalllacke, darin bestehend, daß die Lackbildung anstatt in wässeriger Suspension hier durch Zusammenmahlen der Komponenten und eventuell des Substrats in mahltrockener Form erfolgt.

D.R.P. 180 680* [M] vom 2. Dezember 1904 ab.

V. z. Erzielung eigenartiger Farbwirkungen auf Materialien verschiedenster Art.

Pat.-Anspr. V. z. Erzielung eigenartiger Farbwirkungen auf Materialien verschiedenster Art, darin bestehend, daß man solche Azofarbstoffe, welche in schwer löslicher Form Metallglanz zeigen, nach den üblichen Verfahren der Fixierung von Bronzen und Farblacken verwendet.

D.R.P. 189 269* [Firma C. Knueppel, Tempelhof-Berlin] vom 9. April 1907 ab.

V. z. Gewinnung von Körperfarben.

Pat.-Anspr. 1. V. z. Gewinnung von Körperfarben, welche wie Farblacke, Chromgelb, Zinkgelb und dergleichen auf dem Wege der Fällung erhalten werden, dadurch gekennzeichnet, daß man die zur Fällung dienenden Salzlösungen durch ein senkrechtes, unten in ein horizontales Kreuz auslaufendes und in die zu fällende Flüssigkeit eintauchendes, mit Öffnungen versehenes Rohr mittels eines kontinuierlichen Luftstromes einbläst.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man gleichzeitig mit der

in den Fällbehälter einzuführenden Salzlösung eine Lösung von Olein (Ölsäure) in Spiritus einlaufen läßt.

D.R.P. 194 136* [B] vom 5. April 1907 ab.

V. z. H. von fein verteilten, leicht verküpbaren bzw. leicht löslichen Farbstoffen.

Pat.-Anspr. V. z. H. von fein verteilten, leicht verküpbaren, bzw. leicht löslichen Farbstoffen, darin bestehend, daß man die Lösungen der Farbstoffe bzw. ihrer Leuko- oder Hydroverbindungen mittels eines Zerstäubers in feine Tröpfchen überführt und in dieser Form mit dem zweckmäßig gleichfalls zerstäubten Fällungs- oder Oxydationsmittel bzw. mit Luft in Berührung bringt.

D.R.P. 198 319 [Fr. M. Winter, Fährbrücke i. S.] vom 19. Mai 1907 ab.

V. z. H. von Farblacken.

Pat.-Anspr. V. z. H. von Farblacken, darin bestehend, daß der Farbstoff auf künstlich gefälltes Aluminiumsilikat niederschlagen wird [1]).

D.R.P. 203 438 [J] vom 25. August 1907 ab.

V. z. H. von als Deckfarben verwendbaren Farblacken.

Pat.-Anspr. V. z. H. von als Deckfarben verwendbaren Farblacken, dadurch gekennzeichnet, daß man Lösungen der Kondensationsprodukte aus Benzaldehyd und beliebig substituierten Benzaldehyden mit Orthooxycarbonsäuren auf Metalloxyde oder -hydroxyde einwirken läßt.

D.R.P. 210 223 [B] vom 3. April 1908 ab.

Überführung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe in eine für ihre Verwendung als Pigmentfarbstoffe besonders geeignete Form.

Pat.-Anspr. Überführung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe in eine für ihre Verwendung als Pigmentfarbstoffe besonders geeignete Form, dadurch gekennzeichnet, daß man die genannten Farbstoffe in der Wärme mit Reduktionsmitteln, zweckmäßig Kohlehydraten und Alkali, behandelt, wobei die Menge des Lösungsmittels so zu wählen

---

[1]) Die D. P. Anm. Sch. 39 944, 1909 [Dr. F. Scharf, Leipzig] beansprucht die Verwendung von künstlich gefälltem Magnesiumsilikat als Substrat, besonders für basische Farbstoffe.

ist, daß das Entstehen einer Farbstofflösung tunlichst vermieden wird.

D.R.P. 211 382* [Charles Henry, Paris] vom 1. Mai 1907 ab.
V. z. H. von reinen, im Ton vertieften oder veränderten organischen Farbstoffen.
Pat.-Anspr. V. z. H. von reinen, im Ton vertieften oder veränderten organischen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Handelsfarben in Wasser auflöst und dieser Lösung Chlor in geringen Mengen zusetzt, worauf man die Flüssigkeit verdampft und das erhaltene Produkt wäscht, bis alle Spuren von Chlor entfernt sind.

D.R.P. 222 191 [B] vom 5. März 1909 ab.
Verfahren, um in Wasser unlösliche Farbstoffe in feine Verteilung zu bringen.
Pat.-Anspr. Verfahren, um in Wasser unlösliche Farbstoffe in feine Verteilung zu bringen, darin bestehend, daß man die fertigen Farbstoffe oder die zu ihrer Darstellung dienenden Lösungen bzw. Suspensionen der Komponenten oder Leukokörper mit Sulfitcelluloseablauge oder mit einer Mischung, die mehr oder minder vollständig die in der Sulfitcelluloseablauge befindlichen Stoffe enthält, behandelt.

D.R.P. 224 442 [M] vom 28. Juli 1909 ab.
V. z. H. blaugrüner Farblacke.
Pat.-Anspr. V. z. H. blaugrüner Farblacke, darin bestehend, daß man die durch Behandeln der in 8-Stellung nicht substituierten Sulfosäuren des 1.2-Naphtylendiamins mit Ferrisalzen erhaltenen Farbstoffe nach den in der Lackfarbenfabrikation üblichen Methoden in Farblacke überführt.

VIII. Spezielle Verfahren zur Herstellung von fett- und öllöslichen Farben usw.

Eine Reihe neuerer Patente befaßt sich mit der Darstellung von in Fetten und Ölen löslichen Farben, die teils direkt zum Färben derartiger Körper dienen sollen, teils neben Ruß usw. als färbendes Prinzip in geschönten Buchdruckfarben oder in sogenannten Doppeltonfarben und für andere Zwecke. Die

Ansprüche dieser und ähnlicher Patente sind im folgenden, zum Teil kurz kommentiert, aufgeführt.

Das D.R.P. 172 465, 1903 [B] betrifft die Erzeugung von wasser- und öllöslichen Salzen organischer Farbbasen, wobei ein Überschuß an neutralem oder alkalischem Alkalisalz höherer Fettsäuren die Öl- und Wasserlöslichkeit, eventuell wohl auch Emulgierbarkeit bewirken soll.

Für graphische Zwecke dürfte das Verfahren gegenüber den üblichen Oleaten usw. basischer Farbstoffe kaum Vorteile bieten; die Wasserlöslichkeit wäre bei Buchdruckfarben direkt schädlich, höchstens könnte sie nützlich sein bei Mimeographenfarben, die kopierbar sein sollen. Hierzu ist sie aber jedenfalls zu gering.

Nach D.R.P. 188 909, 1906 [Dr. Sulzberger] sollen diazotierte Aminofettsäurearylide mit Aminen oder Phenolen gekuppelt werden, in der Umkehrung nach dem Zusatz 193 451, 1906 [Dr. Sulzberger] Fettsäurearylide mit Amino- oder Oxygruppen im aromatischen Kern mit Diazoverbindungen vereinigt werden. Die entstandenen Azofarbstoffe haben infolge ihrer Zusammensetzung einerseits Farbstoff-, andererseits Fettcharakter und sind nach dem Patente wegen ihrer Eigenschaft, sich in Fett, Wachs, Paraffin usw. leicht zu lösen, zum Färben solcher Körper geeignet, verhindern auch infolge ihres Fettcharakters die Benetzung von mit ihrer Hilfe hergestellten Stoffen, so daß Tier- und Pflanzenfaser auf diese Weise durch Färbung wasserdicht gemacht werden könnte.

Das D.R.P. 198 278, 1907 [Flörsh.], ähnlich D.R.P. 198 470, 1907 [Flörsh.], nennt ein Verfahren zur Verwendung lichtechter, vorwiegend auf Metallbeizen ziehender Farbstoffe, wie Alizarin usw., zum Färben von Fetten, Ölen, Harzen usw. Die entstandenen Produkte sind lichtecht, erreichen aber natürlich an Färbekraft und Brillanz nicht annähernd die üblichen Oleate basischer Farbstoffe. Daher werden sie nach Zus.-Pat. 213 172 [Flörsh.] mit solchen gemischt, wodurch natürlich die in Lichtechtheit usw. beruhenden Vorzüge wieder mehr oder weniger aufgehoben werden. — Nach Pat. 198 278 usw. dargestellte Präparate sind als Rhissanfarben im Handel, sie werden, in Terpentin usw. gelöst, besonders für Holzbeizen und dergl. empfohlen.

D.R.P. 147 362* [Gronewald & Stommel, Elberfeld] vom 26. Oktober 1902 ab.

V. z. H. benzin- und fettlöslicher Farbstoffe.

Pat.-Anspr. V. z. H. benzin- und fettlöslicher Farbstoffe, darin bestehend, daß man basische Farbstoffe bzw. deren Salze mit den gemäß Pat. 92 017 erhältlichen wasserhaltigen sauren ölsauren Salzen umsetzt.

D.R.P. 172 465 [B] vom 23. Mai 1903 ab.

V. z. Erzeugung neuer wasser- und öllöslicher Salze von Farbbasen.

Pat.-Anspr. 1. V. z. H. von neuen wasserlöslichen Salzen von Farbbasen, darin bestehend, daß man eine wasserunlösliche höhere Fettsäure, eine Farbbase und ein Alkali oder alkalisch reagierendes Salz (Soda, Borax, phosphorsaures Natrium) oder Alkalisalz einer wasserunlöslichen höheren Fettsäure miteinander in Reaktion bringt dadurch, daß man

a) die wasserunlöslichen Verbindungen aus den höheren Fettsäuren und Farbbasen mit Alkalien oder alkalisch wirkenden Salzen oder Alkalisalzen höherer Fettsäuren,

b) Farbbasen mit einem Überschuß von neutralen oder alkalischen Alkalisalzen höherer Fettsäuren,

c) Salze von Farbbasen mit überschüssigen Alkalisalzen höherer Fettsäuren behandelt,

d) die drei genannten Komponenten gleichzeitig in Reaktion bringt.

2. Das unter 1. beanspruchte Verfahren dahin abgeändert, daß die Darstellung der dort genannten Verbindungen zwecks Gewinnung von geschönten Buchdruckfarben in Gegenwart eines Buchdruckfirnisses oder seiner einzelnen Komponenten vorgenommen wird.

D.R.P. 182 454* [M] vom 20. Mai 1905 ab.

V. z. D. von in Wasser, in Fetten und in Ölen löslichen Salzen organischer Farbbasen.

Pat.-Anspr. V. z. D. von in Wasser, in Fetten und in Ölen löslichen Salzen organischer Farbbasen, dadurch gekennzeichnet, daß man fettsaure oder ölsaure Farbbasen mit den wässerigen Lösungen der Alkalisalze der Benzylanilinsulfosäuren oder ihren Homologen mischt.

D.R.P. 188 909 [Dr. N. Sulzberger, Berlin] vom 25. April 1906 ab.

V. z. D. von Azofarbstoffen, welche den Rest einer in Fetten vorkommenden Fettsäure enthalten.

Pat.-Anspr. V. z. D. von Azofarbstoffen, welche den Rest einer in Fetten vorkommenden Fettsäure enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Diazoverbindungen der Aminofettsäurearylide mit Aminen oder Phenolen gekuppelt werden.

D.R.P. 193 451 [Dr. N. Sulzberger, Berlin] vom 14. Oktober 1906 ab; Zusatz zu 188 909.

V. z. H. von Azofarbstoffen, die den Rest einer in Fetten vorkommenden Fettsäure enthalten.

Pat.-Anspr. Weitere Ausbildung des durch Pat. 188 909 geschützten Verfahrens zur Herstellung von Azofarbstoffen, die den Rest einer in Fetten vorkommenden Fettsäure enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettsäurearylide, die im aromatischen Kerne noch Amino- oder Oxygruppen oder beide enthalten, mit Diazoverbindungen kuppelt.

D.R.P. 198 278 [Flörsh.] vom 6. Januar 1907 ab.

V. z. H. von in Fetten, Ölen und Harzen löslichen Farbstoffen.

Pat.-Anspr. 1. V. z. H. von in Fetten, Ölen und Harzen löslichen Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß diejenigen organischen Farbstoffe, die mit Alkalien oder Ammoniak Salze zu bilden vermögen, in Form ihrer Erdalkali-, Erd- oder Schwermetallsalze mit den Erdalkali-, Erd- oder Schwermetallsalzen der Fett- oder Harzsäuren vereinigt werden.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die genannten Salze aus einer Mischung der Lösungen der Alkali- oder Ammonsalze gemeinsam gefällt, in üblicher Weise filtriert, ausgewaschen und getrocknet werden.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die genannten Salze der Farbstoffe und der Fett- oder Harzsäuren getrennt gefällt und sodann feucht oder trocken oder durch Zusammenschmelzen gemischt werden.

4. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die genannten Salze der Farbstoffe in Fett- oder Harzsäuren gelöst werden.

5. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die genannten Salze der Farbstoffe zugleich mit den Salzen der Fett- oder Harzsäuren gelöst werden.

D.R.P. 198 470 [Flörsh.] vom 1. Februar 1907 ab.

V. z. Färben von Fetten, Ölen, Harzen und ähnlichen Körpern.

Pat.-Anspr. betrifft das Verfahren zum Färben von Fetten, Ölen, Harzen oder ähnlichen fettigen oder harzigen Körpern, gekennzeichnet durch Kombinieren von organischen Metallsalzen mit auf Metallbeizen ziehenden Farbstoffen in den zu färbenden Lösungen, und nennt eine Reihe verschiedener Ausführungsformen.

D.R.P. 213 172 [Flörsh.] vom 29. November 1908 ab; Zusatz zu 198 278.

V. z. H. von in Fetten, Ölen und Harzen löslichen Farbstoffen.

Pat.-Anspr. 1. V. z. H. von in Fetten, Ölen und Harzen löslichen Farbstoffen gemäß Pat. 198 278, dadurch gekennzeichnet, daß in einem geeigneten Stadium des Verfahrens freie Farbbasen oder deren Salze zugesetzt werden.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß den nach dem Hauptpatente hergestellten Farbstoffen aus basischen Farbstoffen in bekannter Weise hergestellte fettlösliche Farbstoffe zugemischt werden.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man die Alkalisalze der Alizarinfarbstoffe mit den basischen Farbstoffen fällt und den erhaltenen Niederschlag mit den im Hauptpatent genannten Salzen der Fett- oder Harzsäuren mit oder ohne Gegenwart freier Fett- oder Harzsäuren zusammenmischt oder zusammenschmilzt.

2. Teil.

Farbstoffe.

Lichtechtheitsabstufungen.

Um die Übersicht über die Lichtechtheitsverhältnisse zu erleichtern, mögen hier einige Typen genannt werden, die mehrfach zum Vergleich benutzt wurden.

Litholrot R [B] steht, was die Lichtechtheit seiner Lacke betrifft, weit über den älteren Ponceaux; sattere Drucke leiden nur wenig bei mehrwöchiger nicht allzu intensiver Belichtung. Schwächere Drucke aber verblassen in dieser Zeit fast völlig, so daß der Farbstoff nicht in Frage kommt, wo hohe Ansprüche an die Echtheit gestellt werden müssen. Erheblich höher ist die von

Lackrot P [M], dessen Lacke in sattem Druck einige Monate direkter Belichtung aushalten, ohne zerstört zu werden. Schwächere Drucke leiden in dieser Zeit ziemlich stark. Dagegen hält

m-Nitro-p-Toluidinrot auch im schwachen Druck mehrmonatige Belichtung ohne merkliche Schwächung aus. Ähnlich

Pigmentscharlach 3 B [M], das im Druck nur im Anfang etwas stumpfer, blauer wird, dann aber (korrekte Verlackung vorausgesetzt) in seiner Lichtechtheit an die der

Krapplacke aus reinem Alizarin ziemlich nahe heranreicht. Weniger lichtecht sind die purpurinhaltigen Alizarine. Ganz vorzüglich lichtecht sind die Krapp an Lichtechtheit noch übertreffenden Farbstoffe, besonders eine ganze Reihe der

Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe. (Siehe besonders unter Indanthren, Flavanthren, Helioechtgelb 6 GL und Helioechtrosa.)

p-Nitranilinrot.

Konstitution: Pigment-Azofarbstoff aus diazotiertem p-Nitranilin und β-Naphtol. Im Handel sind derartige Kombinationen als Autolrot BL, BGL [B], Pigmentrot B, G [M], usw.

Eigenschaften: Der Farbstoff stellt eine rote Paste dar, welche beim Mischen mit geeigneten Substraten, die natürlich auch schon bei der Kupplung zugegen sein können, absolut wasserechte, ziemlich kalkechte Pigmente von hoher Lichtechtheit liefert. Je nachdem die Kombination mehr oder weniger korrekt durchgeführt wird, schwankt die Echtheit ungefähr von der des Litholrot R bis zu der von Lackrot P. Sprit-, Öl- und Sublimationsechtheit sind nicht befriedigend, noch weniger die Hitzebeständigkeit. Blaustichigere Nuancen werden erhalten bei Anwendung von β-Naphtol R, einer Mischung aus β-Naphtol und Naphtolsulfosäure. Öl- und Sublimierechtheit sind bei den blaueren Nuancen höher.

Die für die Pigmentfarbenindustrie im Handel befindlichen Nitranilinrotmarken werden im folgenden kurz mit aufgeführt; ebenso die Farbstoffe ähnlicher Zusammensetzung. Die meisten derselben sind längst durch ihre Verwendung in der Textilindustrie bekannt und werden, wie p-Nitranilinrot selbst, direkt auf der Faser erzeugt. Z. B. m-Nitranilinorange, m-Nitrotoluidinorange bzw. -rot, Nitrophenetidin(blau)rot, α-Naphtylaminbordeaux, β-Naphtylaminrot, o-Aminoazotoluolrot, Benzidin- und Tolidinbraun (puce), Dianisidinblau u. a. (Näheres z. B. Heumann IV, S. 1000 ff.)

Pigmentrot B i. T. [M].

S. auch Heumann IV, S. 2445.

Konstitution: Pigment-Azofarbstoff aus diazotiertem p-Nitranilin und β-Naphtol (R?).

Eigenschaften: Die Nuance des daraus hergestellten Lackes ist ein tiefes bläuliches Rot; die Lichtechtheit steht erheblich über der von Litholrot R. Der Farbstoff gibt vollkommen wasserechte Lacke, die aber, wie bei allen Nitranilinrotkombinationen, sprit- und öllöslich sind und zum Durchschlagen neigen.

Pigmentrot G i. T. [M].

S. auch Heumann IV, S. 2446.

Konstitution: Pigment-Azofarbstoff aus diazotiertem p-Nitranilin und β-Naphtol.

Eigenschaften: Die Nuance im Lack ist ein lebhaftes Gelbrot, die Lichtechtheit noch etwas höher als die der B-Marke. Verhalten gegen Wasser, Öl und Sprit wie bei dieser.

Autolrot BGL i. T. [B].

Konstitution: p-Nitranilin-β-Naphtol-Kombination.

Eigenschaften: Die Nuance im Lack ist ein lebhaftes Gelbrot, die Lichtechtheit ungefähr die von Litholrot R.

Autolrot GL i. T. [B].

Konstitution: Chloranisidin-β-Naphtol-Kombination.

Eigenschaften: Die Nuance ist gelblich ponceaurot, die Lichtechtheit entspricht ungefähr der von Lackrot P.

Autolrot BL i. T. [B].

Konstitution: p-Nitranilin-β-Naphtol R.

Eigenschaften: Die Nuance ziemlich tief bläulichcarminrot, ohne die starke Bläue in der Durchsicht, welche Litholrotlacke zeigen. Die Lichtechtheit entspricht der der GL-Marke.

Autolrot RLP [B].

Konstitution: Naphtylamin-β-Naphtol.

Eigenschaften: Die Lacke zeigen tiefe, bei einiger Konzentration bräunlich wirkende Bordeaux-Nuance von sehr blauer Durchsicht. Die Lichtechtheit ist die der BGL-Marke.

Nahe verwandt zu obigen sind noch die Marken Autolorange [B] und Autolrot RLP bläulich [B], deren Lichtechtheit kaum die von Litholrot R erreicht. Sämtliche Autolrotmarken sind wasser- und kalkecht, aber nicht spritecht, außerdem öllöslich. Sie röten daher im Druck stark nach bzw. schlagen durch.

Paratoner B [B].

Konstitution: Nach seinen Reaktionen ist Paratoner B eine p-Nitranilinrot ähnliche Kombination.

Eigenschaften: Kann direkt mit Substrat und Firnis angerieben werden. Die Drucke zeigen tiefe, etwas bräunliche Rot-Nuancen, in satten Drucken von hoher Lichtechtheit, die ungefähr der von Lackrot P entspricht.

Pigmentpurpur A [M].

S. auch Heumann IV, S. 2445.

Konstitution: Pigment-Azofarbstoff aus diazotiertem Anisidin und β-Naphtol.

Eigenschaften: Rote Paste. Die Lacke zeigen ein blaustichiges Rot, dessen Lichtechtheit der von Litholrotlacken nahe kommt. Wasser- und Kalkechtheit sind vorzüglich, Sprit- und Ölechtheit mäßig.

Pigmentbordeaux N [M].

S. auch Heumann IV, S. 2446.

Konstitution: Pigment-Azofarbstoff aus diazotiertem α-Naphtylamin und β-Naphtol.

Eigenschaften: Dunkelbraunrote Paste. Die Lacke zeigen ein tiefes Bordeaux. Wasser- und Kalkechtheit sind vollkommen, Sprit- und Ölechtheit mäßig, daher Neigung zum Durchschlagen. Die Lichtechtheit erreicht knapp die von Litholrotlacken.

Pigmentbordeaux R [M].

Konstitution: Nahe verwandt der N-Marke, β-Naphtylamin-Kombination (?).

Eigenschaften: Die Lacke sind etwas weniger bläulich als die der N-Marke; die sonstigen Eigenschaften sind dieselben.

m-Nitro-p-Toluidinrot.

Im Handel als Helioechtrot RL [By], Litholechtscharlach R [B], Sitaraechtrot [t. M], Pigmentechtrot HL [M] usw. Die Base allein als Base HR [By], Pigmentechtrotbase HL [M], m-Nitro-p-Toluidin [Griesh.] usw.

Konstitution: Pigment-Azofarbstoff aus diazotiertem m-Nitro-p-Toluidin und β-Naphtol.

Eigenschaften: Orangefarbige Paste oder orangerote Stücke. Die daraus hergestellten gelbroten Lacke zeigen vor allem eine vorzügliche Lichtechtheit, welche weit über der des Lackrot P steht, allerdings die von Alizarin nicht erreicht. Bemerkenswert ist die hohe Deckkraft; Wasser- und Kalkechtheit sind ebenfalls vorzüglich, Sprit- und Ölechtheit für die Praxis meist genügend, wenn auch nicht unbedingt zuverlässig. Im Gegensatz zu dem nahe verwandten p-Nitranilinrot sublimiert Nitrotoluidinrot nicht vom Druck und ist sogar bis ca. 150° gut hitzebeständig. Erst bei höheren Temperaturen, die ja praktisch kaum je in Frage kommen, sublimiert der Farbstoff.

Helioechtrot RL [By], Litholechtscharlach R [B], Pigmentechtrot HL [M], Sitaraechtrot [t. M.].

Siehe unter m-Nitro-p-Toluidinrot.

Pigmentorange R i. T. [M].

S. auch Heumann IV, S. 2445.

Konstitution: Eine Nitro-Toluidin-β-Naphtol-Kombination.

Eigenschaften: Orangefarbige Paste; die Lacke zeigen ein reines Orange. Die Lichtechtheit ist gut, Wasser- und Kalkechtheit sind sehr gut, Sprit- und Ölechtheit mäßig.

Permanentrot 4 R i. T. [A].

Konstitution: Pigment-Azofarbstoff.

Eigenschaften: Die Lacke sind nach Angabe der [A] äußerst lichtecht, säure-, kalk-, öl- und wasserecht, dabei hitzebeständig bei Temperaturen bis zu 150°. Die Nuance der Lacke nähert sich der von Lackrotlacken, die Reaktionen des Farbstoffes stellen ihn dem m-Nitro-p-Toluidinrot nahe.

Permanentrot R i. T. [A].

Konstitution: Pigment-Azofarbstoff.

Eigenschaften: Gelbrote Paste oder Stücke. Die daraus hergestellten Lacke (nach Angabe der Firma ist kein Fällungsmittel nötig, sondern es genügt einfaches Mischen mit dem Substrat) zeigen bei großer Deckkraft feurig orangerote

Nuance und ausgezeichnete Lichtechtheit, welche die von Lackrot P weit übertrifft. Auch Öl-, Sprit-, Säure-, Kalk- und Wasserechtheit sind sehr gut, ebenso die Hitzebeständigkeit (140—150° C werden nach Angabe der Firma gut vertragen). Der Farbstoff sublimiert daher nicht vom Druck. (Unterschied gegen p-Nitranilinrot.)

Der Farbstoff eignet sich wegen seiner hohen Echtheit gegen alle möglichen Einflüsse besonders auch als Zinnoberersatz. Bemerkenswert ist, daß Permanentrot R, ebenso wie die 2 G-Marke, nicht mit Mennige trocken gemahlen werden darf, da die Mischung leicht entzündbar ist, und unter Umständen Explosionen eintreten können, — eine Folge der im Molekül enthaltenen Nitrogruppen.

Permanentrot 2 G i. T. [A].

Konstitution: Pigment-Azofarbstoff.

Eigenschaften: Gelbrote Paste oder ebensolche Stücke. Darstellung und Eigenschaften der Lacke entsprechen den Verhältnissen bei Permanentrot R. Die Lichtechtheit ist mindestens dieselbe, nach Täuber (s. z. B. Farbenzeitung 1910, Nr. 30 und 31) erheblich höher. Die Nuance der Lacke ist wesentlich gelber und bereits als orange zu bezeichnen. Permanentrot 2 G darf ebensowenig wie die R-Marke mit Mennige trocken gekollert werden, da das Gemisch leicht entzündbar ist, und die Nitrogruppen des Farbstoffes als Sauerstoffüberträger wirken, so daß eventuell Explosionen eintreten könnten.

Litholechtorange R [B].

Konstitution: Pigment-Azofarbstoff der Nitranilinrot-Gruppe.

Eigenschaften: Reines Orange, fast so lichtecht wie Krapplacke. Die Wasserechtheit ist vollkommen, Sprit- und Ölechtheit genügen den Anforderungen der Praxis.

Tuscalinorange GN [B].

Konstitution: Pigment-Azofarbstoff der Nitranilinrot-Gruppe.

Eigenschaften: Orangefarbige Paste. Die Lacke zeigen ein sehr gelbstichiges Orange, die Wasserechtheit ist sehr gut, die Lichtechtheit ist eine ähnlich hohe wie die von Lithol-

echtorange R. Sprit- und Ölechtheit sind mäßig, auch ist der Farbstoff empfindlich gegen stärkere Alkalien.

Litholechtscharlach G [B].

Konstitution: Pigment-Azofarbstoff der Nitranilinrotgruppe.

Eigenschaften: Orangerötliche Paste; die durch Mischen mit geeignetem Substrat bereiteten Pigmente zeigen ähnlich hohe Lichtechtheit wie die aus der R-Marke erhaltenen. Die Nuance, ein lebhaftes Orange, ist etwas röter als die von Litholechtorange; die Wasserechtheit ist vollkommen, Sprit- und Ölechtheit genügen nicht allzu strengen Anforderungen.

Litholechtscharlach B [B].

Konstitution: Pigment-Azofarbstoff.

Eigenschaften: Gelbrote Paste. Die Lacke, durch Mischen mit passendem Substrat erhalten, zeigen ein tiefes Rot von sehr hoher Licht- und Wasserechtheit, leidlich guter Sprit- und Ölechtheit.

Lackrot P i. T. [M].

S. auch Heumann IV, S. 2466.

Konstitution: Azofarbstoff aus diazotierter p-Nitranilin-o-Sulfosäure und β-Naphtol. (D.R.P. 128 456.)

Eigenschaften: Im Handel als rote Paste. Baryum- und Calciumlack, unter sich in der Nuance wenig verschieden, sind von hoher Lichtechtheit, erheblich echter als Litholrotlacke. Wasser-, Sprit- und Ölechtheit sind sehr gut. Die Nuance der Lacke ist lebhaft gelbrot, der Charakter stark deckend. Konzentriertere Lacke zeigen Neigung zu bronzieren. Die Umsetzung der Lacke muß kalt geschehen (im Gegensatz zu Litholrot), Kochhitze schadet der Reinheit.

Wegen seiner vorzüglichen Eigenschaften ist Lackrot P einer der meist verwendeten Farbstoffe der Pigmentfarbenindustrie.

Echtorange O [M].

Konstitution: Azofarbstoff aus diazotierter o-Nitranilin-p-Sulfosäure und β-Naphtol. (D.R.P. 129 539.)

Eigenschaften: Orangefarbiges, ziemlich leicht wasserlösliches Pulver. Die Nuance der Lacke ist erheblich gelber als bei dem isomeren Lackrot P; die Lichtechtheit ist nicht annähernd so groß, wenngleich höher als z. B. die von Orange II. Die Lacke sind nicht absolut wasserecht, im Gegensatz zu denen aus Lackrot P.

Lackrot C i. T. [M].

S. auch Heumann IV, S. 2466.

Konstitution: Azofarbstoff aus diazotierter Chlortoluidinsulfosäure und β-Naphtol. (D.R.P. 145 908 ?).

Eigenschaften: Orangefarbige Paste. Die Lacke, nicht umgesetzt, zeigen ein gelbes Rot bis Orange. Ihre Lichtechtheit erreicht nicht die von Litholrot R. Der kochend dargestellte Baryumlack dagegen zeigt blauere Nuance, ähnlich der von Lacken aus Lackrot P. Die Lichtechtheit dieser Lacke entspricht der von Litholrotlacken; die sonstigen Echtheitseigenschaften sind sehr gute.

Permanentorange R i. T. [A].

Konstitution: Azofarbstoff aus diazotierter m-Chloranilin-o-Sulfosäure und β-Naphtol.

Eigenschaften: Orangefarbige Paste. Die Lichtechtheit der ziemlich lebhaft orange gefärbten Lacke erreicht höchstens die von Litholrotlacken. Die sonstigen Echtheitseigenschaften sind sehr gute.

Permanentrot 6B i. T. [A].

Konstitution: Azofarbstoff.

Eigenschaften: Rote Paste. Die Baryum- oder Calciumlacke zeigen ein nicht sehr lebhaftes bläuliches Rot, dessen Lichtechtheit ungefähr der von Litholrotlacken entspricht. Die Wasser-, Kalk-, Sprit- und Ölechtheit sind sehr gut, ebenso die Hitzebeständigkeit. Ohne Erdalkalimetall, nur mit Tonerdehydrat kombiniert, gibt der Farbstoff ein erheblich gelberes Rot.

Permanentrot 6 B entspricht dem früheren Lackrot 4644 [A].

Litholrot GG [B].

Konstitution: Azofarbstoff.

Eigenschaften: Lebhaft gelblich rote Paste. Die Lacke zeigen ein erheblich gelberes Rot als die der R-Marke, bei ungefähr gleich guten Echtheitseigenschaften gegen Wasser, Sprit, Öl und Alkali; die Lichtechtheit ist bedeutend geringer, am besten beim Calciumlack.

Litholrot R [B].

S. Heumann IV, 1, S. 14; 2, S. 2460; Friedländer, Fortschr. d. Teerfarbenfabr. VI, S. 1034.

Konstitution: Azofarbstoff aus diazotierter 2-Naphtylamin-1-sulfosäure und β-Naphtol (Julius 1899), D.R.P. 112 833.

Eigenschaften: Im Handel das Natronsalz als rote Paste. Der Farbstoff liefert als Baryumlack blaustichig rote, als Calciumlack noch blaustichigere Lacke von ziemlich hoher, die der Ponceaulacke weit übertreffender Lichtechtheit, guter Kalk- und vorzüglicher Wasserechtheit. Vor allem ist Litholrot R im Gegensatz zu vielen anderen β-Naphtol-Kombinationen vorzüglich lack- und ölecht, auch relativ gut hitzebeständig. Das auf Öllöslichkeit beruhende sog. Durchschlagen, wie auch das Sublimieren der Farbe vom Druck weg sind bei Litholrot ausgeschlossen. Wesentlich ist, wie das Patent ausführt, daß die Umsetzung der Lacke kochend erfolgt. Der Charakter der Litholrotlacke ist stark deckend, im Gegensatz zu den transparenten Ponceaulacken.

Litholrot R ist einer der meist verwendeten Farbstoffe der Pigmentfarbenindustrie.

Lacitinrot R, B, 3B u. G [D].

Konstitution: Die vier Lacitinrotmarken stellen fertige Farblacke dar, die durch Bildung von Farbstoff und Farblack in einer Operation dargestellt werden. Über die betreffenden Patente schwebt ein Patentstreit.

Eigenschaften: Die Echtheitseigenschaften entsprechen denen gleichstarker Lacke aus Litholrot R; die 3 B-Marke ist lichtechter, die G-Marke nicht ganz spritecht und hitzeempfindlich. Die Nuance ist bei Lacitinrot R ein lebhaftes Rot von

blauer Durchsicht, bei der B-Marke ein blaustichiges Rot von blauer Durchsicht, entsprechend dem Baryum- und Calciumlack von Litholrot R. Die Nuance der 3 B-Marke ist ein blaues Bordeaux, die von Lacitinrot G ein reines Orange.

Litholrot 3 B i. P. [B].

Konstitution: Azofarbstoff der Litholrotgruppe.

Eigenschaften: Der Farbstoff gibt durch einfaches Mischen mit geeignetem Substrat bräunlich, in der Verdünnung bläulich bordeauxfarbige Lacke von guten Echtheitseigenschaften, besonders von guter Öl- und Lackechtheit, ähnlich dem Kalklack des Litholrot R.

Brillantlackrot R i. T. [M].

Konstitution: Aus diazotiertem Anilin und β-Oxynaphtoesäure dargestellter Azofarbstoff.

Eigenschaften: Lebhaft rote Paste. Gibt gut wasserfeste, praktisch spritechte, aber nicht zuverlässig ölechte Lacke, deren Lichtechtheit die von Ponceaulacken nicht wesentlich übertrifft. Die Nuance ist lebhaft rot, das Aussehen der Lacke im trockenen Zustande besonders feurig; hervorragend schön ist z. B. der mittels Calciumacetat hergestellte Lack in Pulver.

Permanentrot 4 B [A].

Konstitution: Azofarbstoff aus diazotierter p-Toluidin-o-Sulfosäure und β-Oxynaphtoesäure. (D.R.P. 151 205.)

Eigenschaften: Gelbrote Paste oder lebhaft rotes Pulver. Die nach einem kombinierten Rotöl-Chlorbaryumverfahren aus dem Farbstoff hergestellten Baryumlacke zeigen feurige, rein rote Nuance, deren Reinheit die der besten Litholrotlacke fast noch übertrifft. Die Lichtechtheit kommt ungefähr der entsprechend starker Litholrotlacke gleich.

Erheblich echter sind die analog mittels Chlorcalcium dargestellten Kalklacke, die sehr reine bläulich rubinrote Nuance besitzen und sich in der Lichtechtheit mehr den auch in der Nuance ähnlichen Lacken aus Pigmentscharlach 3 B [M] nähern, die allerdings noch bedeutend lichtechter sind.

Lacke aus Permanentrot 4 B zeigen gute Deckkraft (bes. der Baryumlack) und sind gut hitzebeständig, wasser-, sprit-, öl- und kalkecht. Die Säureechtheit ist nicht höher als die von Pigmentscharlachlacken. Besonders charakteristisch für Permanentrot 4 B ist die große Neigung zum Bronzieren, die seine Lacke besitzen.

Identisch mit Permanentrot 4 B sind Litholrubin B [B] und das wieder aufgegebene Pigmentrubin R [M].

Litholrubin B i. P., B i. T. [B].

Konstitution: Azofarbstoff aus diazotierter p-Toluidin-o-Sulfosäure und β-Oxynaphtoesäure. (Fällt unter D.R.P. 151 205.)

Deckt sich nach Konstitution und Eigenschaften mit dem Permanentrot 4 B der [A]. (S. d.)

Lackbordeaux B i. T. [M].

Konstitution: Azofarbstoff aus diazotierter Naphtylaminsulfosäure und β-Oxynaphtoesäure. (D.R.P. 205 080.)

Eigenschaften: Bordeauxrote Paste. Der Farbstoff gibt nach einem von der Firma angegebenen Rotöl-Chlorcalciumverfahren bläulichrote bis tief bräunlich bordeauxfarbige, gut wasserechte, völlig sprit- und ölechte Lacke von sehr blauer Durchsicht, deren Lichtechtheit sie in die Litholrotklasse weist. Der Baryumlack zeigt gelbere Nuance. Auch mit Magnesium-, Eisen-, Kupfer- und Mangansalzen gibt der Farbstoff nach Angabe der Erzeugerin braunrote Lacke von schöner Nuance und guten Eigenschaften.

Litholrubin 3 B i. T. [B].

Konstitution: Azofarbstoff der Litholrubingruppe.

Eigenschaften: Im Baryumlack zeigt der Farbstoff etwas blauere Nuancen als Litholrubin B, im Calciumlack ins Bordeauxrote spielende von guter Reinheit. Licht-, Öl- und Lackechtheit sind gut.

Litholrubin G [B].

Konstitution: Saurer Azofarbstoff.

Eigenschaften: Orangerotes, ziemlich leicht in Wasser lösliches Pulver. Die Lacke zeigen rein gelbrote (Baryum-

und Strontiumlack) bzw. rein rote, in der Verdünnung bläulichrote Nuance (Calciumlack). Die Lichtechtheit von Calcium- und Strontiumlack steht der von Litholrotlacken nahe; die des Baryumlackes ist erheblich geringer, beim Ausblassen werden die Drucke bedeutend blauer. Sprit-, Öl- und Wasserechtheit entsprechen allen Anforderungen; die Säureechtheit ist leidlich gut, die Alkaliechtheit nicht besonders.

Lackrot D i. T. [M].

Konstitution: Azofarbstoff aus diazotierter Anthranilsäure und β-Naphtol. (D.R.P. 189 023.)

Eigenschaften: Orangerote Paste. Die Lacke zeigen ein lebhaftes Gelbrot, im Baryumlack gelber und etwas reiner als im Calciumlack; die Umsetzung der Lacke erfolgt kochend. Die Lichtechtheit erreicht knapp die von Litholrot R; Alkali-, Wasser- und Spritechtheit sind sehr gut, die Ölechtheit ist nicht unbedingt zuverlässig.

Pigmentscharlach 3 B [M].

S. auch Heumann IV, S. 2453.

Konstitution: Azofarbstoff aus diazotierter Anthranilsäure und 2-Naphtol-3.6-disulfosäure. (D.R.P. 141 257.)

Eigenschaften: Als dunkelrotes, ziemlich leicht wasserlösliches Pulver im Handel. Korrekt verarbeitet, gibt der Farbstoff blaurote Farblacke von sehr hoher Lichtechtheit, die der von Krapplacken annähernd gleichwertig ist, wenn man von einer bald eintretenden Verfärbung nach der blauen Seite zu absieht. Lackechtheit und Hitzebeständigkeit sind vorzüglich, die Wasserechtheit genügt allen praktischen Anforderungen. Hauptnachteil des Farbstoffes ist die große Empfindlichkeit der Lacke gegen Säuren, selbst z. B. schwache Essigsäurelösungen, die sofort Verfärbung nach Gelbrot bewirken, und andererseits gegen Alkalien: die Lacke sind nicht kalkecht. Da dies aber nur in bestimmten Spezialfällen hindernd wirkt, und die sonstigen Eigenschaften des Farbstoffes hervorragende sind, ist Pigmentscharlach 3 B einer der wichtigsten Farbstoffe der Pigmentfarbenindustrie geworden.

Neben den normalen Lacken von hoher Lichtechtheit bildet Pigmentscharlach noch eine zweite Reihe von Lacken, die viel gelbstichiger rot und viel weniger lichtecht sind. Man nimmt an, daß sich bei den echten, feurig bläulichroten Lacken die Carboxylgruppe mit an der Lackbildung beteiligt, während im zweiten Fall nicht die volle Menge Metallsalz zur Wirkung kommt, die der Farbstoff aufnehmen kann.

Pigmentscharlach G [M].

Konstitution: Azofarbstoff aus diazotierter Anthranilsäure und 2.6-Naphtolsulfosäure. (D.R.P. 175 828.)

Eigenschaften: Gelbrotes, leicht in Wasser lösliches Pulver. Die Lacke zeigen gelbrote Nuance, deren Echtheit im Licht viel geringer ist als bei der 3 B-Marke, aber immerhin noch sehr gut, ungefähr der Echtheit von Lackrot P entsprechend, dem sie sich auch in der Nuance nähern, ohne allerdings die starke Deckkraft seiner Lacke zu besitzen. Sprit-, Wasser- und Ölechtheit genügen allen Anforderungen. Auch bei Pigmentscharlach G ist es wesentlich, daß die Lackbildung vollständig erfolgt, da gelbere Lacke von erheblich geringerer Lichtechtheit entstehen, wenn nicht genug Metall zur Wirkung gelangt.

Pigmentscharlach R i. P. [M].

Konstitution: Saurer Azofarbstoff.

Eigenschaften: Orangerotes, leicht wasserlösliches Pulver. Im Baryumlack nach Angabe der Firma ein lebhaftes feuriges Rot, gut wasserecht, vollständig öl- und spritecht, gut lichtecht. Besonders empfohlen für Anstrichfarben und Tapetenfarblacke.

Astacinrot B extra [B].

Konstitution: Saurer Azofarbstoff.

Eigenschaften: Rotes, wasserlösliches Pulver. Die Lacke zeigen ponceauähnliche Nuance, die Echtheit liegt zwischen der von Ponceaulacken und solchen aus Litholrot R. Wasser- und Spritechtheit sind sehr gut. Der Charakter der Lacke ist deckender als der von Ponceaulacken.

Astacinrot G extra [B].

Konstitution: Saurer Azofarbstoff.

Zeigt, abgesehen von etwas gelberer Nuance und etwas geringerer Lichtechtheit, dieselben Eigenschaften wie die B-Marke.

Brillantcarmin L, CL extra [B].

Konstitution: Saure Azofarbstoffe.

Eigenschaften: Braunrote, in Wasser leicht lösliche Pulver. Geben gut sprit- und wasserechte, ziemlich transparente Lacke von feurig roter Nuance, deren Lichtechtheit ungefähr die normaler Ponceaulacke ist. Der Unterschied zwischen den beiden Marken ist gering, die Extra-Marke ist leichter löslich und etwas blauer.

Echtlackbordeaux R, 3 B [B].

Konstitution: Saure Azofarbstoffe.

Eigenschaften: Liefern als Baryumlacke gut spritechte ponceauartige (R) bzw. Bordeaux-Nuancen (3 B). Die Lichtechtheit erreicht nicht die von Litholrotlacken, die 3 B-Marke ist erheblich echter als die R-Marke.

Echtlackbordeaux B [B].

Konstitution: Saurer Azofarbstoff.

Eigenschaften: Die Lacke zeigen bläulich ponceauartige Nuance und entsprechen in ihren Eigenschaften denen aus der R- und 3 B-Marke; die Lichtechtheit ist höchstens die der R-Marke.

Lackpurpur 3 B [B].

Konstitution: Azofarbstoff.

Eigenschaften: Die Lacke zeigen ziemlich lebhafte bläulich purpurrote Nuance von geringer, ungefähr der von Ponceaulacken gleichkommender Lichtechtheit.

Litholbordeaux B, R, BN, RN [B].

Konstitution: Saure Azofarbstoffe.

Eigenschaften: Die Farbstoffe geben ölunlösliche Lacke von guter Licht- und Spritechtheit; bei den Marken BN und RN

sind Sprit- und Ölfestigkeit noch gesteigert durch eine weitere Sulfogruppe. Die B-Marke zeigt im heiß gefällten Baryumlack ein tiefes bläuliches Bordeaux, die R-Marke ein bläuliches Rot.

Heliopurpurin 3 BL, 5 BL, 7 BL, 10 BL [By].

S. auch Heumann IV, S. 2462—2463.

Konstitution: Saure Azofarbstoffe.

Eigenschaften: Die Marken 3 BL und 5 BL sind Pulver- oder Teigfarbstoffe, 7 BL und 10 BL leicht lösliche Pulverfarbstoffe. Die Nuancen der Baryumlacke sind bei allen bläulichrot in verschiedenen Abstufungen. 3 BL und 5 BL liefern gut deckende Lacke von mäßiger Sprit- und Kalkechtheit, besonders für Druckfarben und zur Verwendung als Ölfarben geeignet. Die Wasserechtheit ist gut, die Lichtechtheit steht der von Litholrotlacken nahe. Lichtechter sind die Marken 7 BL und 10 BL, die auch in Sprit- und Kalkechtheit höher stehen als die beiden anderen Marken. Die Wasserechtheit ist bei 10 BL gut, bei 7 BL mäßig.

Die Ölechtheit ist bei allen sehr gut. Hauptvorzug der Heliopurpurinmarken 3 BL, 5 BL und 7 BL ist die eosinlackähnliche Nuance bei viel höherer Lichtechtheit und Fällbarkeit durch Erdalkalisalze an Stelle von Bleisalzen, bei der gedeckteren 10 BL-Marke besonders die Lichtechtheit.

Brillantheliopurpurin B [By].

Konstitution: Saurer Azofarbstoff, den Heliopurpurinen nahestehend.

Eigenschaften: Blaurotes, leicht wasserlösliches Pulver. Die Lacke sind von rein blauroter Nuance, sprit- und wasserecht; die Lichtechtheit steht etwas über der von Ponceaulacken.

Heliobordeaux BL i. T. [By].

Konstitution: Azofarbstoff.

Eigenschaften: Schwer wasserlöslicher Teigfarbstoff; die z. B. mit Chlorbaryum kochend gefällten Lacke zeigen ein bläuliches Bordeaux von guter Lichtechtheit, sind bei beträcht-

licher Deckkraft öl- und kalkecht, lackierbar und hitzebeständig. Auch die Wasserechtheit genügt allen Anforderungen.

Heliorot RM [By].

Konstitution: Azofarbstoff.

Eigenschaften: Leicht in Wasser löslicher Pulverfarbstoff, der im Baryumlack gut deckende, lebhaft orangerote Lacke von guter Lichtechtheit liefert. Sprit- und Ölechtheit sind gut, die Wasserechtheit ist sehr gut. Die Lacke eignen sich besonders zur Verwendung als Ölfarben.

Pigmentchromgelb L [M].

S. auch Heumann IV, S. 2443.

Konstitution: Toluidin-pyrazolon-Azofarbstoff.

Eigenschaften: Orangegelbe Paste. Gibt, ohne Fällungsmittel mit geeignetem Substrat gemischt, ziemlich rein rötlichgelbe, gut druckende Lacke von hoher Lichtechtheit und vorzüglicher Kalk- und Wasserechtheit. Lack- und Ölechtheit sind nicht einwandfrei. Der Farbstoff wird besonders für die Tapetenindustrie als ungiftiger Chromgelbersatz empfohlen.

Pigmentechtgelb G [M].

S. auch Heumann IV, S. 2465—2466.

Konstitution: Pyrazolon-Azofarbstoff aus diazotierter p-Sulfoanthranilsäure und Phenylmethylpyrazolon. (D.R.P. 150 125.)

Eigenschaften: Gelbes, ziemlich leicht wasserlösliches Pulver; der kochend gefällte Baryumlack zeigt goldgelbe Nuance, deren Lichtechtheit nach Valenta in satten Tönen die von Krapp beinahe erreicht, in schwachen Tönen allerdings höchstens $\frac{1}{4}$ der Krappechtheit beträgt. Alkali-, Sprit- und Wasserechtheit sind gut.

Pigmentechtgelb R [M].

Konstitution: Pyrazolon-Azofarbstoff aus diazotierter 2-Toluidin-5-Sulfosäure und Phenylmethylpyrazolon. (D.R.P. 152 862*.)

Eigenschaften: Die Nuance ist erheblich röter als die der G-Marke, dabei stumpfer. Die Lichtechtheit ist nach Valenta erheblich geringer. Alkali-, Sprit- und Wasserechtheit sind gut. Die Lacke sind halbdeckend und neigen zur Härte.

Echtlichtgelb 3 G [By].

S. auch Heumann IV, S. 1376.

Konstitution: Saurer Azofarbstoff der Pyrazolonreihe. (S. d.)
Eigenschaften: Gelbes, leicht in Wasser lösliches Pulver. Der Farbstoff gibt ziemlich transparente, rein gelbe bis grünlichgelbe Lacke von ziemlich hoher Lichtechtheit, guter Sprit- und mäßiger Wasserechtheit.

Echtlichtgelb 2 G [By].

S. auch Heumann IV, S. 2411.

Konstitution: Saurer Azofarbstoff der Pyrazolonreihe. (S. d.)
Eigenschaften: Orangegelbes, leicht wasserlösliches Pulver. Echtlichtgelb 2 G entspricht in seinen Eigenschaften ziemlich genau der 3 G-Marke. Die Wasserechtheit ist etwas höher, die Nuance etwas röter.

Normalgelb 3 GL [M].

Konstitution: Pyrazolon-Azofarbstoff aus diazotierter Xylidinsulfosäure und Pyrazolonsulfocarbonsäure. (D.R.P. 175 290.)
Eigenschaften: Leicht wasserlösliches Pulver. Die Lacke zeigen bei guter Transparenz ein volles, goldgelbes bis leicht grünstichiges Gelb von guter Lichtechtheit.

Normalgelb 5 GL [M].

Konstitution: Ähnlich der von Normalgelb 3 GL; der Farbstoff fällt unter D.R.P. 176 954.
Eigenschaften: Die Lacke sind grünstichiger als die der 3 G-Marke bei ungefähr gleichen Echtheitseigenschaften.

Pyrazingelb GG, GG konz. [B. Ch. F.].

Konstitution: Saurer Azofarbstoff der Pyrazolonreihe. (Wohl D.R.P. 198 708.)
Eigenschaften: Die beiden Pyrazingelbmarken geben ziemlich transparente Lacke von leicht grünstichig gelber Nuance,

guter Lichtechtheit, vollkommener Sprit- und Ölechtheit und ziemlich guter Wasserechtheit.

Radialgelb 3 G [B].

Konstitution: Saurer Azofarbstoff der Pyrazolonreihe.

Eigenschaften: Gelbes, leicht in Wasser lösliches Pulver. Gibt ziemlich transparente, rein grünstichig gelbe Lacke von der Nuance der Chinolingelblacke; ihre Lichtechtheit erreicht nicht ganz die der stark deckenden Lacke vom Typus der Litholechtgelb-Marken, übertrifft aber immerhin um ein Vielfaches die von Chinolingelblacken. Das Ausblassen geschieht ohne Nuancenänderung. Öl- und Spritechtheit sind vollkommen, die Wasserechtheit ist leidlich.

Radialgelb G [B].

Konstitution: Saurer Pyrazolon-Azofarbstoff.

Eigenschaften: Gelbes, ziemlich gut in Wasser lösliches Pulver. Die Nuance der Lacke ist ein grünstichiges reines Gelb, etwas röter als bei Radialgelb 3 G. Die Lichtechtheit ist höchstens die der 3 G-Marke; die Wasserechtheit ist ebenfalls leidlich. Sprit- und Ölechtheit sind vorzüglich.

Sulfongelb R konz. [By].

Konstitution: Saurer Azofarbstoff.

Eigenschaften: Leicht wasserlösliches, rötlichgelbes Pulver. Die Lacke zeigen je nach Konzentration schwach grünlichgelbe bis voll rötlichgelbe Nuancen und gute Wasserechtheit, die sie besonders für Tapetenfarben geeignet macht. Die Spritechtheit ist sehr mäßig, die Lichtechtheit ziemlich genau die von Naphtolgelb S.

Pigmentchlorin GG i. T. [M].

S. auch Heumann IV, S. 2442.

Konstitution: Kondensationsprodukt nach D.R.P. 158 543, das die Kondensation von primären aromatischen Nitraminen (z. B. Nitro-o-Toluidin $CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) mit Formaldehyd betrifft.

Eigenschaften: Hellgelbe Paste. Die Lacke zeigen ein reines grünstichiges Gelb und sind sehr gut wasserecht, praktisch

Staeble, Rupert.

DIE NEUEREN FARBSTOFFE DER PIGMENTFARBEN-INDUSTRIE; mit besonderer Berucksichtigung der einschlagigen Patente. Berlin,: Julius Springer, 1910.

8vo. 142 pp., 2 pp. advert. Original printed wrapper; back taped; upper cover loose. cover signed by E. Valenta. Good.

8 82

sprit-, öl- und kalkecht. Der Farbstoff zeigt Neigung, zu sublimieren. Die Drucke dunkeln im Lichte stark nach, zeigen aber ziemlich hohe Lichtechtheit, die allerdings nicht annähernd die von Kondensationsprodukten der Anthracenreihe, wie Helioechtgelb 6 GL, erreicht und auch hinter der der Litholechtgelb-Marken und des Hansagelb G weit zurückbleibt.

Litholechtgelb R, G [B].

Konstitution: Pigment-Azofarbstoffe.

Eigenschaften: Gelbe bzw. grünlichgelbe Paste. (Weiteres s. unten!)

Litholechtgelb GG [B].

Konstitution: Wohl Formaldehyd-Kondensationsprodukt. (S. D.R.P. 212 594, 220 630.)

Eigenschaften: Rein gelbe Paste; beim Erhitzen (auch des Lackes) starker Geruch nach Formaldehyd.

Von den drei Litholechtgelb-Marken liefert R durch einfaches Mischen mit dem Substrat ein leicht rötliches, G ein normales, GG ein leicht grünstichiges Gelb. Die Lichtechtheit ist bei G und R ziemlich, bei GG sehr groß, wenn auch die vorzügliche Echtheit der neueren Kondensationsprodukte der Anthracenreihe (Indanthrengelb, Helioechtgelb 6 GL) nicht erreicht wird. Die Lacke zeigen sehr starke Deckkraft, völlige Wasserechtheit (GG ist am wenigsten wasserecht) und für die meisten praktischen Anwendungsarten genügende Alkali-, Öl- und Spritechtheit. Die Hitzebeständigkeit läßt besonders bei der GG-Marke zu wünschen übrig, die für Blechdruck daher nicht geeignet ist. In erster Linie sind die Litholechtgelb-Marken, besonders da sie relativ billig sind, als ungiftiger Chromgelbersatz für die Tapetenindustrie geeignet.

Hansagelb G [M].

Konstitution: Vermutlich Kondensationsprodukt.

Eigenschaften: Gelbe Paste. Die durch Mischen mit passendem Substrat bereiteten Pigmente zeigen vorzügliche Lichtechtheit, die z. B. die der Lacke aus sulfierten Pyrazolonazofarbstoffen weit übertrifft; auch die Wasserechtheit ist sehr gut. Sprit- und Ölechtheit sind genügend. Der Farb-

stoff sublimiert beim Liegen nicht vom Druck. Die Nuance ist ein volles, leicht grünstichiges Gelb; der Charakter der Farbe stark deckend. Sie wird besonders als Chromgelbersatz empfohlen[1]).

Primazinorange G [B].

Konstitution: Saurer Azofarbstoff.

Eigenschaften: Bräunlich orangefarbiges Pulver, gut in Wasser löslich. Der Barytlack zeigt ein sehr gelbes Orange von ziemlich hoher Lichtechtheit, vollkommener Sprit- und Ölechtheit und guter Wasserechtheit. Der Farbstoff ist nicht unempfindlich gegen stärkere Alkalien.

Stilbengelb G [B].

Konstitution: Substantiver Farbstoff der Stilbenreihe.

Eigenschaften: Bräunlich orangefarbiges, leicht in Wasser lösliches Pulver. Der Farbstoff liefert mit Chlorbaryum usw. volle, sehr rotstichige Gelblacke von guter Licht- und Alkaliechtheit, völliger Sprit- und hoher Wasserechtheit.

Stilbengelb 3 G [B].

Konstitution: Substantiver Farbstoff der Stilbenreihe.

Eigenschaften: Stumpf orangefarbiges, leicht in Wasser lösliches Pulver. Die Eigenschaften entsprechen denen der G-Marke, mit Ausnahme der Nuance, die viel weniger rotstichig und etwas stumpfer ist.

Siriusgelb G i. T. [B].

Konstitution: Naphtanthrachinon nach Engl. Pat. 18 616 (?).

Eigenschaften: Grünstichig gelbe Paste. Gibt durch Mischen mit geeigneten Substraten stark deckende, rein grünstichig gelbe Lacke von der Nuance des Radialgelb 3 G, die in der Lichtechtheit diesem ungefähr entsprechen, aber im Lichte stark nachdunkeln und den reinen Grünstich verlieren. Die Lacke sind völlig wasserecht, praktisch ölecht, nicht lackecht.

Siriusgelb G gibt mit alkalischen Reduktionsmitteln eine orangefarbige Küpe, aus der es sich begierig wieder zu grünlichgelben Flocken oxydiert. Besonders deutlich bei Be-

[1]) Ähnliche Eigenschaften zeigt das neu ausgegebene Hansagelb R [M].

nutzung von Zinkstaub und verdünnter Natronlauge nach dem Filtrieren. Affinität zu ungebeizter Baumwollfaser zeigt die Hydroverbindung nicht.

Alizarinorange.

Konstitution: Alizarinorange A i. T. [B]; OR, OG [By]; N [M] ist β-Nitroalizarin, ein älterer Farbstoff, schon 1875 durch H. Caro in die Textilindustrie eingeführt, außerdem Ausgangsmaterial für Alizarinblau (und Alizarinblau S), wobei der Stickstoff der Nitrogruppe die Bildung des Chinolinringes entsprechend der Skraupschen Synthese gestattet. Lit. s. Schultz u. Julius, Tabell. Übersicht d. künstl. organ. Farbst.

Eigenschaften: Im Handel als braungelbe Paste oder braunes Pulver. Gibt, nach ähnlichen Verfahren wie die bei Alizarin üblichen umgesetzt, sehr schön transparente Lacke, die besonders in der Durchsicht ein reines Orange zeigen und gut hitzebeständig sind. Leider erreicht die Lichtechtheit nicht annähernd die der Alizarinlacke.

Alizarincyclamin R [By].

Konstitution: Ein Hexaoxyanthrachinon.

Eigenschaften: Im Handel als bräunlich bordeauxfarbige Paste. Nach den für Krapplacke üblichen Methoden verarbeitet, gibt der Farbstoff ein schönes, weiches, gut druckendes Rotviolett von sehr guter Sprit- und Wasserechtheit. Die Lichtechtheit erreicht nicht die der Krapplacke und bleibt auch hinter der von Violettlacken aus Säurealizarinblau oder Helioechtviolett zurück. Nach Angabe der Erzeugerin läßt sich Alizarincyclamin R auch noch durch Lösen in Natronlauge und Fällen mittels Chlorbaryum auf ein Substrat aus Tonerdehydrat zu Lacken umsetzen. Die Nuance dieser Lacke ist ein stumpfes Blauviolett, die Lichtechtheit erheblich höher als die der ersterwähnten rotstichig violetten Lacke.

Helioechtviolett AL [By].

Konstitution: Wasserlösliches saures Anthrachinonderivat.

Eigenschaften: Braunrotes Pulver, das sich in Wasser mit roter Farbe löst. Die Lacke werden wie bei normalen Säure-

farbstoffen gefällt, am besten mittels Chlorbaryum usw. auf Tonerdehydrat, und zeigen schöne reine Violettnuancen, die nach Reinheit und Lichtechtheit den aus Säurealizarinblau BB hergestellten Lacken sehr nahe kommen. Wasser- und Spritechtheit sind gut. Helioechtviolett AL zeigt als charakteristische Reaktion leichte Verküpbarkeit durch alkalische Reduktionsmittel wie Hydrosulfit oder Zinkstaub in alkalischer Lösung. Es entsteht schon in der Kälte eine bräunlichgelbe Küpe; durch Oxydation an der Luft bildet sich wieder der ursprüngliche Farbstoff. Die Affinität der Leukoverbindung zur Pflanzenfaser ist aber zu gering, als daß der Farbstoff aus alkalischer Küpe gefärbt werden könnte.

Helioviolett RL [By] ist ein saurer Azofarbstoff, im Baryumlack von viel geringerer Lichtechtheit, die durch Kupfersalze erhöht werden kann.

Helioechtblau BL konz. [By].

Konstitution: Wasserlösliches saures Anthrachinonderivat.

Eigenschaften: Dunkelgrünes Pulver, ziemlich leicht in Wasser löslich. Die auf Tonerdehydrat gefällten Lacke zeigen ein leicht grünstichiges Blau von guter Sprit- und sehr guter Wasserechtheit. Vor allem ist die Lichtechtheit eine vorzügliche: nach Valenta in satten Drucken die 2½ fache, in schwachen Drucken fast die 3 fache von Krapplacken. Verhalten gegen alkalische Reduktionsmittel s. u.

Helioechtblau SL konz. [By].

Konstitution: Wasserlösliches saures Anthrachinonderivat.

Eigenschaften: Bläulich dunkelgraues Pulver, mit violettblauer Farbe in Wasser löslich. Die Lacke, die wie bei der BL-Marke in normaler Weise mittels Chlorbaryum usw. am besten auf reinem Tonerdehydrat erhalten werden können, zeigen etwas rötere Nuance, die aber wenig von der der BL-Lacke abweicht. Die Lichtechtheit ist geringer, übertrifft aber nach Valenta auch in schwachen Tönen immer noch die des Krapps um die Hälfte. Sprit- und Wasserechtheit sind ebenso gut wie bei der grünstichigeren Marke. Der hohe Preis der beiden Farbstoffe schränkt leider ihre

Anwendung noch ein; in erster Linie sind sie für Mischzwecke geeignet, z. B. zur Darstellung sehr lichtechter Grünlacke.

Wie die Höchster Farbstoffe Alizarindirektblau B, Alizarindirektgrün G usw. (Kondensationsprodukte aus substituierten Aminoanthrachinonen mit aromatischen Aminen usw.) und wie das verwandte Alizarincyaningrün 3 G, zeigen auch die beiden Helioechtblau-Marken als charakteristische Reaktion die Verküpbarkeit durch alkalische Reduktion. Zinkstaub und verdünnte Natronlauge lösen beide Farbstoffe schon in der Kälte zu orangegelben bis rötlichgelben Küpen, alkalische Hydrosulfitlösung reduziert Helioechtblau SL schon kalt olivegelb, BL beim Kochen (leuchtend orangegelbe Lösung). An der Luft bildet sich in allen Fällen der Farbstoff wieder zurück. Affinität zu ungebeizter Faser ist nicht vorhanden.

Alizarincyaningrün 3 G [By].

Konstitution: Wasserlösliches, saures Anthrachinonderivat.

Eigenschaften: Dunkel moosgrünes, ziemlich leicht in Wasser lösliches Pulver, das kochend mit Chlorbaryum usw. zu Lacken umgesetzt wird, die am besten auf reines Tonerdehydrat gefällt werden. Der Farbstoff liefert etwas stumpfe, aber sehr lichtechte Lacke von sehr guter Wasser- und guter Spritechtheit.

Früher im Handel gewesene Alizarincyaningrün-Marken waren ihrer Konstitution nach sulfierte Kondensationsprodukte aus 1.4-Dihalogenanthrachinonen und aromatischen Monaminen; die 3 G-Marke dürfte von ähnlicher Konstitution sein. Als charakteristische Reaktion zeigt sie wie verwandte Farbstoffe der Anthrachinonreihe die Überführbarkeit in anders gefärbte küpenartige Lösungen durch Einwirkung von alkalischen Reduktionsmitteln: Hydrosulfit-Natronlauge wie auch Zinkstaub und verdünnte Natronlauge geben schon in der Kälte rein gelborange gefärbte Lösungen, aus denen sich der Farbstoff durch Einwirkung des Luftsauerstoffes regeneriert. Stärkere Affinität zu ungebeizter Pflanzenfaser zeigt die Hydroverbindung nicht.

Alizarindirektblau EB [M].

Konstitution: Diaminodioxyanthrachinonsulfosäure-Alkylderivat nach D.R.P. 125 576.

Eigenschaften: Der Farbstoff gibt im gut ausfallenden Baryumlack cobaltblauartige Nuancen von hoher Lichtechtheit. Die Lacke sind praktisch sprit- und wasserecht. Der Farbstoff ist nicht sehr ergiebig, bei hohem Preis. Verhalten gegen alkalische Reduktionsmittel s. u. Dient in erster Linie als saurer Wollfarbstoff.

Alizarindirektblau B [M].

Konstitution: Sulfiertes Kondensationsprodukt aus Bromaminoanthrachinonsulfosäure mit aromatischem Amin nach D.R.P. 183 395.

Eigenschaften: Gibt im gut ausfallenden Baryumlack methylenblaulackähnliche Nuancen von hoher Lichtechtheit. Der Farbstoff ist bei ähnlich hohem Preis ergiebiger als die EB-Marke. Vorwiegend als saurer Wollfarbstoff verwendet. Verhalten gegen alkalische Reduktionsmittel s. u.

Alizarindirektgrün G [M].

Konstitution: Kondensationsprodukt vermutlich aus substituiertem Aminoanthrachinon mit aromatischem Amin nach D.R.P. 172 464 oder 191 731.

Eigenschaften: Die Nuance des Baryumlackes ist stumpfer als die von Alizarincyaningrünlacken (3 G-Marke), bei hoher Lichtechtheit. Die Lacke sind praktisch sprit- und wasserecht.

Alizarindirektviolett R [M].

Konstitution: Kondensationsprodukt nach D.R.P. 191 731 (Kondensation von p-Aminooxy- und Methoxyanthrachinonen mit Sulfo- oder Carbonsäuren primärer aromatischer Amine).

Eigenschaften: Der Farbstoff gibt im Baryum- und im Zinnlack ein sehr rotstichiges Blau von sehr guter Lichtechtheit, die nach Valenta im satten Druck die von Krapplack übertrifft. Die Lacke sind praktisch sprit- und wasserecht.

Auch Alizarindirektgrün G und Alizarindirektviolett R dienen vorwiegend als saure Wollfarbstoffe. Die vier Farbstoffe zeigen

als gemeinsame, ihrem Charakter als Anthrachinonkondensationsprodukte entsprechende Reaktion die Eigenschaft, mit alkalischen Reduktionsmitteln eine Art Küpe zu bilden, aus der sie sich an der Luft wieder zum ursprünglichen Farbstoff oxydieren. Besonders deutlich ist die Erscheinung bei Verwendung von Zinkstaub und verdünnter Natronlauge nach dem Filtrieren der Reduktionslösung. Die Marken Blau B und EB liefern trüb gelbliche bis bräunlichrote Küpen, Grün G eine rote und Violett R eine lebhaft gelbrötliche. Originell ist das Verhalten von Alizarindirektgrün G gegen Aceton: Das Keton löst, besonders in der Hitze, blau, scheidet, beim Stehen sich entfärbend, blaue Flocken ab, die nach dem Filtrieren an der Luft sofort wieder grün werden. Auch diese Reaktion dürfte zu dem Anthrachinonderivat-Charakter in Beziehung stehen, besonders da z. B. Helioechtrosa ähnliches Verhalten zeigt.

Thioindigo.

(Techn. Lit. s. z. B. Chem. Ind. 1909, S. 565 ff.)

Eigenschaften: Bläulichrote Paste. Gibt durch einfaches Mischen mit geeignetem Substrat Lacke, die ein etwas stumpfes Blaurot bzw. Rosa von sehr hoher Lichtechtheit zeigen. Thioindigo ist nach A. Eibner (Malmaterialienkunde als Grundlage der Maltechnik, S. 210, 223) öllöslich und neigt zum Durchschlagen, außerdem in Mischung mit Blei- oder Zinkweiß in Öl angerieben zu vollständigem Ausblassen, selbst im Dunkeln. Erstere Eigenschaft würde bei der nicht sehr satten Nuance kaum erheblich stören, solange aber die zweite Erscheinung nicht völlig aufgeklärt und vermeidbar ist, kann Thioindigo als Öl- bzw. Firnisfarbe für graphische Zwecke wohl nur ausnahmsweise in Betracht kommen; dagegen eignet er sich vorzüglich als Aquarellfarbe. Der verwandte, aber asymmetrisch konstituierte und nur ein Atom Schwefel an Stelle einer Imidgruppe enthaltende Thioindigoscharlach R besitzt nach A. Eibner zwar dieselbe Öllöslichkeit wie Thioindigorot, nicht aber die Empfindlichkeit im angeriebenen Zustande. Synthetischer Indigo verhält sich ähnlich dem Thioindigo, ist aber weniger öllöslich und haltbarer in Öl mit Zinkweiß usw. (S. auch A. Eibner, Chem.-Ztg. 1909, Nr. 26.)

Thioindigorot- und Scharlach-Marken führen besonders die Werke [K], [M] und [B]; Eglantine BPP [B] gehört nach seinen Reaktionen dieser Klasse an.

Charakteristische Reaktionen sind für Thioindigo neben der Verküpbarkeit zu rötlichgelber Lösung die gelbrote Fluoreszenz mit Aceton, Chloroform usw. (entsprechende Lösungen von Thioindigoscharlach fluoreszieren nicht); außerdem die auch bei Indigo charakteristische, leicht im Reagenzglas zu beobachtende Sublimierbarkeit.

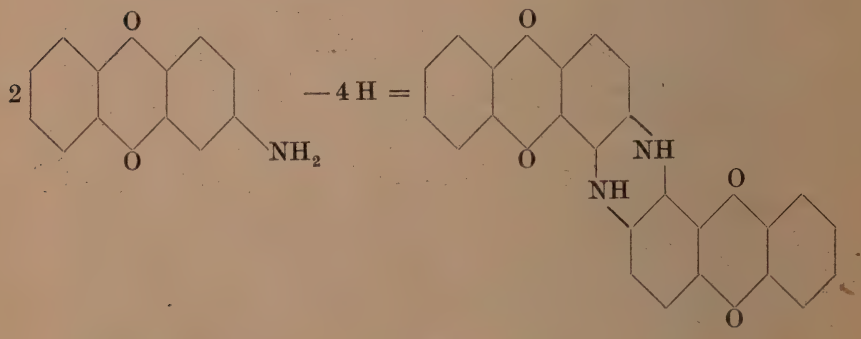
Über Indigo und Thioindigo als Malerfarben s. auch E. Täuber, Chem.-Ztg. 1908, S. 1032, 82; 1909, S. 541; Farbenzeitung 1910, Nr. 30 und 31.

Indanthren [B].

Entdecker: R. Bohn, 1901.

Konstitution: Dianthrachinondihydroazin, aufgekl. d. R. Scholl.

Entstehung: Indanthren (X) entsteht beim Kondensieren von β-Aminoanthrachinon in der Kalischmelze unter Zusammentritt zweier Moleküle, wobei im Gegensatze zur Flavanthrenbildung alle vier Carbonylgruppen erhalten bleiben. Die beiden Stickstoffe der Aminogruppen bilden die Grundlage des neuen Azinringes:



Eigenschaften: Verküpung bewirkt partielle Reduktion der CO-Gruppen, wobei das blaue Hydrochinonanthren entsteht (als Dinatriumsalz isoliert: Indanthren S). Durch energische Oxydation entsteht andererseits das labilere Azin selbst, das gelb gefärbt ist und sich in die stabile Hydroverbindung

zurückzuverwandeln trachtet, z. B. geschieht dies schon im Sonnenlicht.

Die Lichtechtheit des Indanthrens ist eine fast absolute. Nach Valenta z. B. in der Aufhellung mindestens die 12 fache des Krapps. Ebenso vorzüglich sind Sprit-, Alkali-, Säure- und Wasserechtheit. Die Nuance ist ein leicht rotstichiges Blau.

Vom Indanthren leitet sich eine große Zahl von Substitutionsprodukten ab (Chlor-, Oxy-, Dimethyl-, Chloraminoderivate, Mono- und Disulfosäure usw.); hierher zählen Indanthrenblau 2 GSZ, GC und GCD, Algolblau CF [By] u. a.

In der graphischen Industrie findet Indanthren noch wenig Verwendung, besonders durch die Konkurrenz des billigen und außer gegen Alkali absolut echten Miloriblaus. Dagegen neben seiner ausgedehnten Benutzung in der Textilindustrie wegen seiner absoluten Licht- und Säureechtheit als Ultramarinersatz zum Bläuen photographischer u. a. Papiere, zum Färben von Zucker usw.

Verwendung von Lacken aus Indanthren und Flavanthren in der Malerei: nach E. Täuber sind diese Farben als Wasser- wie als Ölfarbe ungewöhnlich lichtecht, viel echter als die besten Krapplacke. (S. auch Farbenzeitung 1910, Nr. 30 und 31.)

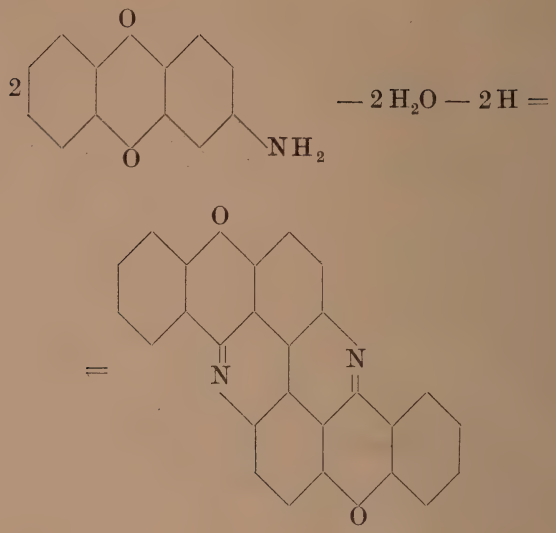
Flavanthren [B].

Entdecker: R. Bohn, 1901.

Entstehung: Ein aus β-Aminoanthrachinon kondensierter Küpenfarbstoff, zuerst beobachtet als Nebenprodukt bei der Entstehung von Indanthren in der Kalischmelze von β-Aminoanthrachinon; später durch direkte geeignete Oxydations- bzw. Kondensationsprozesse erhalten.

Konstitution: Nach R. Scholl (D. chem. Ges. Ber. 1907, Bd. 40, S. 1691) kondensieren sich zwei Moleküle β-Aminoanthrachinon zunächst unter Wasseraustritt: je ein Chinonsauerstoff tritt mit den zwei Aminowasserstoffen des zweiten Moleküls aus. Durch Entziehung von zwei Ringwasserstoffen (bewirkt durch die oxydierende Schmelze) wird dann, zwischen den beiden neuen Doppelbindungen liegend, noch

eine weitere Bindung zwischen den beiden Molekülen geschaffen:



Eigenschaften: Die Lichtechtheit des Flavanthrens und seiner Substitutionsprodukte (die Indanthrengelb-Marken G und R der [B] gehören hierher) ist eine ganz vorzügliche, ebenso Sprit-, Säure-, Alkali- und Wasserechtheit usw. Die Nuance ist ein rötliches Gelb, Chloreinführung drängt noch weiter nach Orange zu.

Der Nachweis flavanthrenartiger Farbstoffe gelingt leicht auf Grund ihrer Eigenschaft, mit alkalischen Reduktionsmitteln (Natriumhydrosulfit in alkalischer Lösung, Zinkstaub und verdünnte Natronlauge) eine tiefblaue Lösung der Hydroverbindung zu geben, die sich an der Luft rasch wieder zum ursprünglichen gelben Farbstoff oxydiert. (Besonders deutlich bei Anwendung von Zinkstaub und Natronlauge nach dem Filtrieren.) Selbst Drucke von Flavanthren bzw. Indanthrengelb werden in derartigen Lösungen rasch tief dunkelblau und oxydieren sich nach dem Spülen an der Luft wieder.

Flavanthren usw. ist in die Pigmentfarbenindustrie noch wenig eingeführt, besonders wohl wegen der Konkurrenz der billigen, gut druckenden Chromgelbe. In ausgedehntem

Maße werden dagegen derartige Farbstoffe in der Textilindustrie verwendet.

Helioechtgelb 6 GL [By].

Konstitution: Unlösliches Kondensationsprodukt der Anthrachinonreihe, wohl der Algolgelbgruppe nahestehend. (S. d.)

Eigenschaften: Der Handelsfarbstoff bildet eine gelbe Paste oder Stücke. Ohne spezielles Fällungsverfahren, durch Mischen mit geeigneten Substraten, werden sehr stark deckende, feurig grünlichgelbe Pigmente erhalten, deren Lichtechtheit eine ganz hervorragende ist. Nach Valenta z. B. ist die Echtheit satter Drucke die fünffache der Lichtechtheit von Krapplacken, die schwacher Drucke immer noch die dreifache. Die Farben sind wasser- und kalkecht, praktisch sprit- und ölecht und von guter Hitzebeständigkeit. Die Deckkraft nähert sich der des Chromgelbs. Soweit nicht der natürlich ganz erheblich höhere Preis im Wege steht, ist Helioechtgelb als Chromgelbersatz gut geeignet.

Die wohl ähnlich konstituierten Farbstoffe Helioechtgelb GL und RL [By] sind von geringerer, aber auch sehr hoher Lichtechtheit.

Als Kondensationsprodukt der Anthrachinonreihe verhält sich Helioechtgelb 6 GL (und seine Verwandten) gegen alkalische Reduktionsmittel ähnlich wie Flavanthren usw. Alkalische Hydrosulfitlösung, auch Zinkstaub und verdünnte Natronlauge geben bräunlichrote bis tiefrot gefärbte Küpen, aus denen sich der Farbstoff an der Luft rasch regeneriert. Die Reaktion gelingt auch im Druck: bei der 6 GL-Marke z. B. zieht alkalische Hydrosulfitlösung fast sofort die Farbe rot vom Druck ab.

Helioechtgelb GL und RL zeigen die Reduktions- und Reoxydationserscheinungen weniger deutlich, aber immerhin lassen auch diese beiden sich dadurch leicht als verküpbare Farbstoffe identifizieren. Am wenigsten scharf ist die Reaktion bei Verwendung von alkalischer Traubenzuckerlösung.

Helioechtrosa RL i. T. [By].

Konstitution: Unlösliches Kondensationsprodukt der Anthrachinonreihe.

Eigenschaften: Im Handel als blaurote Paste. Der Farbstoff gibt rein blaurote Pigmente von ausgezeichneter Lichtechtheit, die nach Valenta in schwachen Tönen der von Krapplacken gleichkommt, in satten Tönen aber doppelt so groß ist. Auch die sonstigen Echtheitseigenschaften sind vorzüglich (mit Ausnahme der Alkaliechtheit, die nicht einwandfrei ist: Alkali verfärbt nach violettrot). Einer ausgedehnten Verwendung steht nur der naturgemäß ziemlich hohe Preis im Wege.

Alkalischen Reduktionsmitteln gegenüber verhält sich der Farbstoff selbst, seine Lacke und Drucke derselben analog den Küpenfarbstoffen Indanthren, Flavanthren usw. Die gelbrote Reduktionslösung oxydiert sich allerdings zu blauvioletten Flocken, die nicht mit dem ursprünglichen, lebhaft blauroten Farbstoff identisch zu sein scheinen. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung aber zeigt sich sofort die lebhafte Nuance des Ausgangsproduktes.

Algolblau 3 R [By].

Konstitution: Küpenfarbstoff der Algolblauklasse.

Eigenschaften: Indigoblaue Paste. Die daraus durch Mischen mit passendem Substrat erhaltenen Pigmente zeigen ein ziemlich rotstichiges Blau von hoher Licht-, Säure-, Alkali-, Wasser- und Spritechtheit. Die Reaktionen von Algolblau 3 R sind die eines Küpenfarbstoffes: alkalische Reduktion führt zu einer rötlichen Küpe (beim Erhitzen sofort, in der Kälte allmählich). An der Luft oxydiert sich der Farbstoff sofort wieder zu violettblauen Flocken. Aus der Küpe fixiert er sich auf Baumwolle.

3. Teil.

Reaktionen.

Reaktionen.

Die Reaktionen der Farbstoffe bzw. Farblacke sollen hier nur kurz berührt werden. Meist genügt ja dem Chemiker der Praxis die Feststellung der Gruppe, der ein zu untersuchender Lack angehört; die Echtheitseigenschaften sind dadurch fast stets eng umschrieben, so daß aus der zur Verfügung stehenden Auswahl leicht passender Ersatz bestimmt werden kann.

So ist z. B. die Nitranilinrotgruppe, worunter hier die Kombinationen aus β-Naphtol mit Aminen ohne Sulfo- oder Carboxylgruppen verstanden werden sollen, erkennbar an der Löslichkeit der Farbstoffe in Äther. Die Reaktion kann sowohl mit der Farbe als auch mit Drucken ausgeführt werden. Die Ätherlöslichkeit erklärt sich daraus, daß der Farbstoff in nicht verlackter Form vorhanden ist. Beim Schütteln des Äthers mit konzentrierter Lauge wird der Äther meist charakteristisch verfärbt.

Ähnlich ist das Verhalten gegen Aceton bzw. Aceton und konzentrierte Lauge.

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Farbstoffe dieser Gruppe violettrot bis blauviolett; nach dem Verdünnen, wobei sich meist rötliche Flocken abscheiden, nimmt Äther die Farbsäure gelblich auf. Nach dem Abgießen wird er durch Lauge ebenfalls charakteristisch verfärbt.

Im Reagenzglas erhitzt, sublimieren die meisten dieser Farbstoffe leicht, gegen Wasser und gegen Alkali sind sie sehr beständig. Die stärker negativ substituierten sind auch ziemlich spritfest.

Die Lackrot- und die Litholrotgruppe, also ebenfalls β-Naphtol-Azofarbstoffe, zeigen die Löslichkeit in Äther nicht mehr, dagegen noch die in Aceton: Lackrot P usw. löst sich

aus dem Lack leicht, Litholrot R schwerer in Aceton; die Farbsäure ist bei beiden ätherlöslich, sie wird durch Lauge dem Äther entzogen, im Gegensatz zur vorigen Gruppe. Kennzeichnend ist besonders für Lackrot P der Umschlag der gelben Acetonlösung nach violett beim Schütteln mit konzentrierter Lauge; die rötlichgelb gefärbte Litholrotlösung wird dagegen nur etwas röter, wenn sie mit Lauge geschüttelt wird. Für Litholrotlacke besonders charakteristisch ist die blaue Durchsicht.

Die Lacke aus β-Oxynaphtoesäure-Kombinationen geben nichts mehr an Äther ab, die sulfierten auch nichts mehr an Aceton. Aus der verdünnten Schwefelsäurelösung nimmt Äther meist rosafarbig auf; Lauge entfärbt. Konzentrierte Schwefelsäure färbt meist violett, bei den auch in der Aminkomponente carboxylhaltigen Farbstoffen nach Angabe der betreffenden Patente blau. Charakteristisch ist die Neigung zu Bronzeglanz, die die Lacke der Oxynaphtoesäuregruppe vielfach zeigen.

Während all diese neueren Farbstoffe durch konzentrierte Schwefelsäure violett werden, tritt bei denen der Pigmentscharlachgruppe Verfärbung nach orange ein, die auch durch schwache Säuren schon bewirkt wird. Äther löst aus der orange gefärbten sauren Lösung nichts: die charakteristische Reaktion der Ponceaulacke gegenüber den β-Naphtol- und Oxynaphtoesäurefarbstoffen.

Weitere Anhaltspunkte geben der mehr oder minder deckende Charakter der Farbe, die Durchsicht auf Glas oder Naturpapier sowie eventuelle Neigung zu Bronzeglanz; außerdem das Verhalten beim Sublimieren oder überhaupt Erhitzen (z. B. verfärben sich Lacke aus Pigmentscharlach 3 B, trocken erhitzt, zunächst nach violettblau).

Auch für die gelben Lack- und Pigmentfarbstoffe bestehen scharfe Gruppenreaktionen; vor allem bietet hier die Reduktion der Farbstoffe mit Zinkstaub und Wasser ein vorzügliches Unterscheidungsmittel. Während Chinolingelb und Chinolingelblacke selbst in der Hitze nicht reduziert werden, findet die neutrale Reduktion rasch statt bei Naphtolgelblacken und solchen aus Pyrazolonazofarbstoffen, meist schon in der Kälte, auf alle Fälle beim Kochen. Bei Naphtolgelb färbt sich die Reduktionslösung orange, bei den Pyrazolonazofarbstoffen durch Oxydation an der

Luft leicht violett bis tief violett [1]). Diese Erscheinung zeigen beispielsweise Pigmentchromgelb L, Pigmentechtgelb G und R, Tartrazin, Echtlichtgelb G und 3 G, Normalgelb 3 GL, Pyrazingelb GG, Sulfongelb R, Radialgelb G und 3 G usw. Sie kann daher als Gruppenreaktion der Pyrazolonazofarbstoffe gelten. Die sulfierten Produkte dieser Reihe zeigen in Form ihrer Lacke meist gute Transparenz, geringe Wasserechtheit und hohe Spritechtheit (nur Sulfongelb R ist nicht spritecht). Die unsulfierten, bei denen keine eigentliche Lackbildung stattfindet, gehen aus Druck und Lack sofort in Äther und Aceton; sie verhalten sich in dieser Beziehung ähnlich wie die Formaldehyd-Nitramin-Kondensationsprodukte, denen sie auch in der starken Deckkraft nahestehen. Litholechtgelb G und R gehen nicht in Äther und zeigen auch bei neutraler oder alkalischer Reduktion keine auffallenden Erscheinungen.

Anders eine weitere Gruppe von Farbstoffen, die bei alkalischer Reduktion ungemein charakteristisch reagieren, entsprechend ihrer Konstitution als Anthrachinonderivate. Näheres ist bei den einzelnen Farbstoffen erwähnt. Wir finden hier drei Gruppen: Beizenfarbstoffe, bei denen die Lackbildung durch Vermittlung von Hydroxylgruppen erfolgt, Säurefarbstoffe, bei denen sie durch normale Chlorbaryumfällung usw. geschieht (zuweilen unter Beteiligung von Hydroxylgruppen, wie bei Säurealizarinblau), und Pigmentfarbstoffe, die einfach mit Substrat gemischt werden. Die erste Gruppe, die des Alizarins und seiner Verwandten, ist leicht durch Sonderreaktionen zu erkennen; die zweite Gruppe durch Verküpung scharf von anderen Farbstoffen ähnlicher Nuance zu unterscheiden. Ihr gehören z. B. neben dem älteren Säurealizarinblau BB Helioechtviolett AL, die Helioechtblau- und Alizarincyaningrün-Marken sowie die Höchster Alizarindirektfarben an. Zur dritten Gruppe zählen Siriusgelb und die eigentlichen Anthracenküpenfarbstoffe. Ersteres ist leicht an seiner Löslichkeit in Äther, Aceton, Alkohol usw. zu erkennen. Die eigentlichen Küpenfarbstoffe färben, aus dem Pigment durch Verküpung gelöst, ungebeizte Baumwolle charakteristisch an. (Indanthren aus blauer Küpe bleibend blau, Flav-

[1]) So wird z. B. Tartrazin beim Kochen mit gleichviel Zinkstaub in wässeriger Lösung sofort reduziert. Die Reduktionslösung färbt sich schon beim Filtrieren tief violett.

anthren aus tiefblauer Küpe blau, durch Oxydation an der Luft rasch gelb werdend, usw.) Zu dieser Gruppe zählen z. B. noch Indanthrengoldorange, Helioechtgelb G, R und 6 GL, Algolblau 3 R usw.

Die Farbstoffe der Indigogruppe lassen sich ebenfalls durch Verküpung identifizieren; sie geben im Gegensatz zu den Anthracenküpenfarbstoffen meist schwach gelblich gefärbte Küpen. Außerdem verhalten sie sich charakteristisch beim Sublimieren und gegenüber Lösungsmitteln wie Aceton und Chloroform.

In zweifelhaften Fällen empfiehlt es sich stets, Vergleichsreaktionen mit einem Lack des vermuteten Farbstoffes vorzunehmen; oft, besonders auch bei Mischlacken, mag die von Formánek [1]) ausgearbeitete spektroskopische Untersuchungsmethode oder die von G. Zerr [2]) bevorzugte Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (kombiniert mit dem Verhalten gegen Lösungsmittel, Natronlauge und Schwefelsäure usw.) gute Dienste leisten.

Schlußwort.

Zurückblickend auf das Gebiet der Lack- bzw. Pigmentfarbstoffe sehen wir vor allem, daß sich die brauchbarsten dieser Körper durchaus nicht auf eine mehr oder minder eng begrenzte Klasse beschränken: im Gegenteil, — wir finden eine fast überraschend gleichmäßige Verteilung.

Unter den β-Naphtol-Azofarbstoffen dominieren die neueren, meist stark negativ substituierten Produkte dieser Familie, anfangend mit dem m-Nitro-p-Toluidinrot, das noch einzelne Nachteile aufweist, aber die großen Mängel der eigentlichen p-Nitranilinrotgruppe nicht mehr zeigt. Viel besser noch sind die neueren Farbstoffe dieser Reihe.

Von Farbstoffen mit Sulfo- oder Carboxylgruppen treten zu den bewährten alten und einigen neueren Vertretern der Lackrot- und Litholrotgruppe einige Glieder der Oxynaphtoesäure-

---

[1]) Formánek: Spektralanalyt. Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe.

[2]) G. Zerr: Bestimmung von Teerfarbstoffen in Farblacken.

familie neu hinzu, die besonders in Form ihrer Calciumlacke sehr gute Echtheitseigenschaften zeigen, allerdings den lichtechtesten Farbstoff unter den R-Salz-Kombinationen, das Pigmentscharlach 3 B der Höchster Farbwerke, noch nicht erreichen. Die übrigen den Ponceaux nahestehenden Produkte sind von geringerer Bedeutung.

Während die Farbstoffe der obigen Klassen fast ausschließlich bläulichrote bis orangefarbige Lacke liefern, versorgen uns zwei ebenfalls zu den Azofarbstoffen zählende Familien mit gelborangefarbigen bis grünstichig gelben Farblacken; vor allem entstammen der Gruppe der Pyrazolon-Azofarbstoffe Produkte, die von hoher Transparenz bis zu stärkster Deckkraft gehen und zum Teil von sehr guten Echtheitseigenschaften sind; allerdings lassen die deckenderen Körper dieser Klasse meist an Spritfestigkeit, die transparenten, die zum Teil auch in der Lichtechtheit etwas geschwächt erscheinen, vielfach an Wasserechtheit zu wünschen übrig.

Neben den Farbstoffen dieser Gruppe erscheinen die meist stark deckenden der Dioxychinolinkombinationen und die nicht zu den Azofarbstoffen zählenden aus Formaldehyd und negativ substituierten Aminen kondensierten Produkte. Besonders die Lichtechtheit dieser Körper ist eine sehr hohe.

Zur Erzeugung echter grüner, blauer und violetter Lacke sind wir in erster Linie auf die sauren Anthracen- bzw. Alizarinfarbstoffe angewiesen. Die Körper dieser Klasse übertreffen teilweise selbst Krapplacke an Echtheit, sind aber meist wenig ergiebig.

Hinter all diesen Farbstoffen erscheint eine neue Gruppe, die der Anthracen-Küpenfarben. Ihre Nutzbarmachung für die Pigmentfarbenindustrie steckt noch in den Anfängen; doch lassen die ganz vorzüglichen Echtheitseigenschaften dieser meist hochmolekularen Körper, vereint mit der in den letzten Jahren besonders intensiven Bearbeitung ihres Gebietes, eine Reihe von Farbstoffen erwarten, die eine wertvolle Bereicherung der Pigmentfarbenskala darstellen. Während die Lichtechtheit der Azofarbstoffe nur bei wenigen der echtesten unter ihnen sich der von Krapplacken nähert — auch da meist nur, soweit sattere Drucke in Betracht kommen — ist die mancher neueren Küpenfarbstoffe um ein Vielfaches höher. Besonders geeignet erscheinen

sie zur Bereicherung der Künstlerpalette [1]); allgemeinerer Verwendung in der graphischen Industrie steht der naturgemäß ziemlich hohe Preis im Wege.

Auf jeden Fall bedeuten die Anthracen-Küpenfarben eine Krönung des Bestrebens der Teerfarbenindustrie, Farbstoffe von immer höheren Echtheitswerten aufzubauen, und einen Höhepunkt auf dem Wege, der zur Darstellung von Körperfarben über Eosine, Triphenylmethanfarben und Ponceaux weg zu den Farbstoffen der Litholrot- und Lackrotklasse und zu den neueren Pigmentfarbstoffen führte. Im Verein mit den Indigoiden sind diese Anthracenabkömmlinge dazu berufen, mit dem Märchen von der unechten Anilinfarbe endgültig aufzuräumen, die schönste Belohnung, die unserer Teerfarbenindustrie werden kann.

---

[1]) So tritt E. Täuber, Farbenzeitung 1910, Nr. 30 und 31, warm für die Verwendung besonders von Indanthrengelb G und R, Indanthrengoldorange, Indanthrenbordeaux, Indanthrenblau S, G zur Darstellung von Künstlerfarben ein.

Nachtrag.

Patente.

Franz. Pat. 411 938, 1910 [By]: Monoazofarbstoff aus α-Naphtylamin und 1.5-Naphtolsulfosäure. Gibt bordeauxfarbige ölunlösliche Lacke von guter Lichtechtheit.

Engl. Pat. 12 426, 1910 [M]: Chlortoluidinsulfosäure ($NH_2 . CH_3 . Cl . SO_3H$ = 1.3.4.6) wird statt mit β-Naphtol (23 831, 1902) mit β-Oxynaphtoesäure gekuppelt. Rote Lacke von hoher Lichtechtheit.

D.P. Anm. C 19 004, 1910 [Griesheim]: 2-Diazonaphtalin-4.8-disulfosäure wird mit β-Oxynaphtoesäure kombiniert. Die Lacke sind blaustichiger rot als die aus der 2.8-Säure des D.R.P. 213 499.

D.P. Anm. C 17 054, 1908 [S]: Im D.R.P. 222 405 treten an Stelle der Anilinsulfosäuren usw. β-Naphtylaminmonosulfosäuren als Pyrazolonkomponenten. Es entstehen rein grünstichig gelbe Farbstoffe, deren Lacke hohe Lichtechtheit zeigen.

D.P. Anm. B 56 432, 1909 [B]: Die Chlortoluidinsulfosäure der Pat. Anm. B 52 157 wird durch die leichter zugängliche Bromverbindung bzw. deren Hydrazin ersetzt. Die Farbstoffe zeigen ähnliches Verhalten wie die der Anm. B 52 157.

D.R.P. 224 880, 1909 [Griesh.]: Disazofarbstoff aus tetrazotiertem Dichlordianisidin ($NH_2 . OCH_3 . Cl$ = 1.2.5) und 2 Mol. β-Naphtol. Bläulichrot, wasser- und ölecht, gut lichtecht.

D.R.P. 226 241, 1909 [Griesh.]: Im Verfahren des obigen Patentes tritt an Stelle von β-Naphtol R-Säure. Die Lacke sind rötlich violett.

D.P. Anm. C 18 958, 1910 [Griesh.]: Statt β-Naphtol oder R-Säure werden 1-Naphtol-3-Sulfosäure oder ihre Derivate mit dem oben genannten Dichlordianisidin kombiniert; unter den Derivaten werden auch Acylderivate entsprechender Amino-

naphtolsulfosäuren genannt. Die Lacke sind rein bordeaux bis blaustichig violett.

D. P. Anm. C 18 847, 1910 [Griesh.]: Ein Dichlordinitrobenzidin (vermutlich $NH_2 . NO_2 . Cl = 1.2.5$) wird mit β-Naphtol gekuppelt. Roter Disazofarbstoff, wasser- und ölunlöslich.

V.St.Am. Pat. 964 918, 1910 [A. L. Laska & Griesheim] nennt die entsprechend konstituierten Diphenoldialkyläther ($NH_2 . OR . Cl = 1.2.5$) als β-Naphtolkomponente. Blaurote Disazofarbstoffe, deren Lacke licht-, wasser- und ölecht sind. Das

V.St.Am. Pat. 964 920 schützt die analoge R-Salz-Kupplung.

Farbstoffe.

Hansagrün G [M]: Bläulichgrüner, leicht in Wasser löslicher Säurefarbstoff; Asche (wie bei Naphtolgrün) stark eisenhaltig. (Vgl. D.R.P. 224 442.) Die Lacke sind ziemlich lichtecht, sprit-, säure-, alkali- und wasserecht. Der Farbstoff wird besonders zu Lacken für Tapeten und Buntpapier sowie für Grünmischungen, z. B. mit Hansagelb G, empfohlen.

Hansarubin G [M]: Saurer Azofarbstoff. Sein Verhalten stellt ihn den Oxynaphtoesäure-Kombinationen nahe. Baryum- und Calciumlack ähneln in der Nuance den entsprechenden Lacken von Litholrubin B [B].

Anmerkung zu Seite 74, Zeile 4 von oben: Neu bekannt gewordene Küpenfarbstoffe leiten sich in analoger Weise von halogenierten Diphenylmethanen des Typs $Hl — R — CH_2 — R_1 — Hl$ ab, gehören also einer weiteren Gruppe an, in der die Verbindungskette kein Carbonyl enthält. (S. a. D.R.P. 215 294, Chem.-Ztg. 1910, S. 775.)

Sachregister.

Acylderivate 73, 81.
Algolblau CF [By] 127.
— 3 R [By] 130.
Algolrotgruppe 76, 84.
Alizarin und Alizarinderivate 61.
Alizarincyaningrün 3 G [By] 64, 123.
— cyclamin R [By] 62, 121.
— direktblau B [M] 63, 124.
— — EB [M] 62, 124.
— direktgrün G [M] 64, 124.
— direktviolett R [M] 64, 124.
— orange 121.
Aminoazobenzol als 1. Komp. in Azofarbstoffen 53.
— phenylnaphtyltriazoldisulfosäure als 1. Komp. in Azofarbstoffen 54.
Anthracen-Küpenfarbstoffe 70.
— -Säurefarbstoffe 61.
Anthrachinonsubstitutionsprodukte 61.
Astacinrot B extra [B] 113.
— G extra [B] 114.
Autolorange [B] 103.
— rot BGL, BL, GL, RLP, RLP bläulich [B] 103.
Azofarbstoffe 1, 57.

Base HR [By] 104.
Benzidin usw. als 1. Komp. in Azofarbstoffen 53.
Benzolderivate als β-Naphtol-Komponente 4.
— als β-Oxynaphtoesäure-Komponente 19.
— als R-Salz-Komponente 14.
— als 2. Komponente in Monoazofarbstoffen 3.
Besondere Verfahren bei der Darstellung von Farbstoffen und Farblacken 87.
Brillantcarmin L, CL extra [B] 114.
— heliopurpurin B [By] 115.
— indigo [B] 69.
— lackrot R [M] 110.

Chinolinderivat als 2. Komponente in Azofarbstoffen 52.
Chinophtalonderivate 59.
Cibanonfarben [J] 79.
Cibascharlach G [J] 70.
Cyananthrene 78.
Cyclanthrene 72, 80.

Diaminoanthrachinon usw. als 1. Komp. in Azofarbstoffen 53.
— dixylylmethan als 1. Komp. in Azofarbstoffen 54.
1.3-Dioxychinolin als 2. Komp. in Azofarbstoffen 52.
Dioxynaphtalin als 2. Komp. in Azofarbstoffen 13.
Disazofarbstoffe 53.

Echtlackbordeaux B, 3 B, R [B] 114.
— lichtgelb 2 G, 3 G [By] 117.
— orange O [M] 107.
Eglantine BPP [B] 126.

Fett- und öllösliche Farben 94.
Flavanthren 76, 85, 127.
Formaldehyd-Kondensationsprodukte 60.

Halogenindigomarken 69.
Hansagelb G, R [M] 119.
Hansagrün G, Hansarubin G [M] 140.
Helindonfarben [M] 70.
Heliobordeaux BL (By] 115.
— echtblau BL konz., SL konz. [By] 122.
— echtgelb 6 GL, GL, RL [By] 129.
— echtrosa RL [By] 129.
— echtrot RL [By] 105.
— echtviolett AL [By] 62, 121.
— purpurin 3 BL, 5 BL, 7 BL, 10 BL [By] 115.
— rot RM [By] 116.
— violett RL [By] 122.

Indanthren 74, 82, 126.
— blaumarken 127.
— dunkelblau [B] 78.
— gelbmarken [B] 128.
— goldorange [B] 77.
— violett [B] 78.
Indigo und -derivate 68.
Indigoide Farbstoffe 68.
Indirubin 68.
Isoviolanthrene 78.

Küpenfarbstoffe 67.

Lacitinrot B, 3 B, G, R [D] 109.
Lackbordeaux B [M] 111.
— purpur 3 B [B] 114.

Lackrot C [M] 108.
— — D [M] 112.
— — P [M] 107.
Lichtechtheitsabstufungen 101.
Litholbordeaux B, BN, R, RN [B] 114.
— echtgelb G, R, GG [B] 119.
— echtorange R [B] 106.
— echtscharlach B, G [B] 107.
— — — R [B] 105.
— rot 3 B [B] 110.
— — GG [B] 109.
— — R [B] 12, 109.
— rubin B [B] 111.
— — 3 B, G [B] 111.

Monoazofarbstoffe 3.
Methylpyrazolon als Komponente 49 Anm.

Naphtalinderivate als β-Naphtol-Komp. 12.
— — als Oxynaphtoesäure-Komponente 21.
— — als R-Salz-Komp. 16.
— — als 2. Komp. in Monoazofarbstoffen 4, 22.
Naphtanthrachinon usw. 66.
— indigo 69.
β-Naphtol als 2. Komp. in Monoazofarbstoffen 4, 22.
— — carbonsäure als 2. Komp. in Monoazofarbstoffen 19, 35.
Naphtoldisulfosäure R als 2. Komp. in Monoazofarbstoffen 14.
— sulfosäuren als 2. Komp. in Monoazofarbstoffen 14, 31.
Naphtylaminsulfosäure als 2. Komp. in Monoazofarbstoffen 18, 35.
m-Nitranilinorange 102.
p-Nitranilinrot 102.
β-Nitroalizarin 121.
Nitrofarbstoffe 59.
m-Nitro-p-Toluidin [O] 104.
— — rot 104.
Normalgelb 3 GL, 5 GL [M] 117.

Öl- und fettlösliche Farben 94.
β-Oxynaphtoesäure als 2. Komp. in Monoazofarbstoffen 19, 35.

Paratoner B [B] 103.
Permanentorange R [A] 108.
— rot 4 B [A] 110.
— — 6 B [A] 108.
— — 2 G [A] 106.
— — R [A] 105.
— — 4 R [A] 105.
Phenylmethylpyrazolon als 2. Komponente 40.
— — pyrazoloncarbonsäure als 2. Komponente 40.
Pigmentbordeaux N [M] 104.
— — R [M] 104.
— chlorin GG [M] 60, 118.
— chromgelb L [M] 116.
— echtgelb G, R [M] 116.
— echtrot HL [M] 105.
— — base HL [M] 104.
— orange R [M] 105.
— purpur A [M] 104.
— rot B [M] 102.
— — G [M] 103.
— rubin R [M] 111.
— scharlach 3 B [M] 112.
— — G, R [M] 113.
Primazinorange G [B] 120.
Pyranthren 77.
Pyrazingelb GG, GG konz. [B. Ch. F.] 117.
Pyrazolonderivat als 2. Komp. in Azofarbstoffen 37.
Pyridone 76, 84.
Radialgelb G, 3 G [B] 118.
Reaktionen 133.
Rhissanfarben 95.

Säurefarbstoffe der Anthracenreihe 61.
Siriusgelb G [B] 67, 120.
Sitaraechtrot [t. M.] 105.
Stilbengelb G, 3 G [B] 120.
Sulfongelb R konz. [By] 118.
Sulfophenylmethylpyrazolon als 2. Komp. 40.
— — pyrazoloncarbonsäure als 2. Komp. 40.

Tartrazin 37.
Thioindigo 68, 125.
— — scharlach R 69.
Tuscalinorange GN [B] 106.

Violanthrene 77, 86.

Patent-Register.

Deutsche Reichspatente:

	Seite
112 833	12, 22
120 322	12, 22
125 576	62, 64
128 456	10, 23
129 539	10, 23
129 845	74, 82
132 968*	9, 10, 23
133 686	77, 85
134 345	13, 23
134 707*	91
135 842*	9, 24
135 843	13, 24
136 015	77, 85
138 119	77, 86
138 167	83
138 188*	11
139 909*	13, 24
141 257	16, 31
141 355	86
141 516	4, 24
142 061	8, 24
142 899	8, 25
145 908	9, 25
145 911*	10, 25
145 912*	9, 25
145 913	19, 35
145 914	19, 35
145 915	19, 35
146 655	5, 26
147 362*	96
147 872	83
148 506*	91
150 125	41, 49
150 765*	91
151 205	19, 35
152 305*	89, 91
152 344*	89, 92
152 552*	17, 31
152 661*	18, 54, 55
152 862*	41, 49
152 953*	11, 26
154 533	53, 55
154 668*	53, 55
154 871*	11, 26
155 415	83
156 004*	13, 26
156 156*	5, 27
156 352*	3
157 508*	16, 31
158 287	74, 83
158 543	60, 61
160 172*	18, 31
160 674	41
160 675	41, 49
160 788*	15, 31
161 151*	18, 54, 55
161 277*	3
161 424*	17, 32
161 922*	15, 32
162 117*	14, 32
162 180*	16, 32
162 635	10, 27
162 636*	14, 32
162 824	72, 80
163 055*	11, 27
163 644*	36
164 990	41
165 327	52, 53
165 823*	16, 33
167 468*	3, 4
167 497	17, 33
168 042	84
169 086*	54, 55
170 477*	54, 56
170 513*	54, 56
172 464	64
172 465	95, 96
172 609	87
174 131	63, 65
174 548*	54, 56
175 217*	41, 49
175 290	42, 50
175 378	9, 27
175 396*	15, 33
175 630	89, 92
175 828	17, 33
176 954	42, 50
180 089	18, 33
180 301	6, 27
180 680*	92
181 879	64, 65
182 454*	96

	Seite
183 395	63, 65
184 905	72, 80
185 221	86
186 257	9, 28
186 526	62, 64
188 909	95, 97
189 023	11, 28
189 269*	89, 92
191 731	64, 65
192 201	76, 84
193 141	43, 50
193 142	43, 50
193 451	95, 97
194 136*	90, 93
194 252	86
195 139	63, 66
198 103	53, 57
198 278	95, 97
198 319	93
198 469	10, 28
198 470	95, 98
198 708	45, 51
200 263	6, 28
202 908	7, 29
203 438	93
204 255	59
204 574	10, 29
205 080	21, 36
206 463	10, 16, 17, 34
206 645	63, 66
206 717	72, 81
206 881	17, 34
209 321	63, 66
210 019	81
210 222	59
210 223	90, 93
210 471	14, 17, 34
211 382*	94
211 806	6, 29
212 436	81
212 594	60, 61
212 939	44, 51
213 172	95, 98
213 499	21, 36
215 371	8, 29
215 859	14, 17, 34
216 417	8, 29
216 698	20, 36
216 772	81
216 980	82
217 266	6, 30
217 277	18, 35
217 395	76, 84
217 396	76, 84
218 161	76, 85
218 370	9, 30
219 498	47
219 499	20, 37
219 500	3, 20, 37
219 846	44, 51
220 630	6
221 696	47, 51
222 062	8, 30
222 064	7, 30
222 191	90, 94
222 405	46, 52
222 511	46, 52
223 016	7, 31
223 510	82
223 596	49, 52
224 442	94
224 808	82
224 880	s. Nachtrag
225 232	73
225 275	90
226 241	s. Nachtrag
226 772 [1])	7

Deutsche Patentanmeldungen.

A 16 413	90
B 30 596	10
B 51 248	7
B 51 875	11
B 52 157	45
B 56 432	s. Nachtrag
C 17 054	s. Nachtrag
C 17 955	47
C 17 956	47
C 17 970	47
C 18 255	47
C 18 847	s. Nachtrag
C 18 958	s. Nachtrag
C 19 004	s. Nachtrag
F 17 636	18
F 17 644	18
F 18 438	18
F 19 216	15
F 25 176	89
K 22 082	11

[1]) s. B 51 248.

	Seite		Seite
K 27 989	16	W 27 645	88
Sch 39 944	93	W 28 804	88
U 2975	88		

Französische Patente.

297 330	12	385 570	21
344 680	62	387 245	46
348 248	9	388 279	44
348 426	18	391 155	11
349 382	5	391 456	46
349 587	17	392 859	90
350 431	42	392 914	21
354 649	15	395 137	62
354 676	9	396 917	60
357 858	6	398 378	6
361 434	5	398 602	9,45
361 532	13	398 969	17
366 110	17	399 132	8
368 259	6	400 632	66
370 957	21	402 200	44
373 475	7	406 311	18
377 533	90	407 903	7
381 204	87	410 480	6
381 205	87	411 192	43
381 206	87	411 938	s. Nachtrag

Schweizer Patente.

40 049	45	42 979	45
42 648/50	46	42 980	45

Englische Patente.

1899: 25 511	12	1908: 25 311	17
1907: 7 531	21	26 714	60
1908: 3 373	44	28 272	6
14 338	90	1909: 4 859	89
16 372	21	6 728	44
18 616	66	17 546	61
18 736	6	1910: 3 206	68
19 641	62	12 426	s. Nachtrag

Ver. St. Am.-Patente.

650 757	12	932 266	60
763 756	60	932 289	6
849 690	43	935 370	45
849 739	43	935 371	9
858 065	21	935 829	44
863 396	53	935 830	44
888 981	17	936 951	17
890 588	59	941 320	67
908 580	21	942 916	20
918 244	89	964 918	s. Nachtrag
921 547	7	964 920	s. Nachtrag

Universitäts-Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. An der Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen deutschen Reichspatente dargestellt von Dr. **P. Friedlaender** in Wien.

Teil I: 1877—1887 M. 40,—; Teil II: 1887—1890 M. 24,—;
- III: 1890—1894 M. 40,—; - IV: 1894—1897 M. 50,—;
- V: 1897—1900 M. 40,—; - VI: 1900—1902 M. 50,—;
- VII: 1902—1904 M. 32,—; - VIII: 1905—1907 M. 70,—;
- IX: 1908—1910 unter der Presse.

Tabellarische Übersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe und ihre Anwendung in Färberei nnd Zeugdruck. Von Dr. **Adolf Lehne,** Geh. Regierungsrat im Kaiserlichen Patentamt, Herausgeber der Färber-Zeitung. Mit Ausfärbungen jedes einzelnen Farbstoffes und Zeugdruckmustern. (Vergriffen.)

Erster Ergänzungsband. In Halbleder gebunden M. 25,—.
Zweiter Ergänzungsband. In Halbleder gebunden M. 22,—.

Taschenbuch für die Färberei und Farbenfabrikation. Unter Mitwirkung von **H. Surbeck,** dipl. Chemiker, herausgegeben von Dr. **R. Gnehm,** Professor der technischen Chemie am Eidgen. Polytechnikum in Zürich. Mit Textfiguren.

In Leinwand gebunden Preis M. 4,—.

Die Apparatefärberei. Von Dr. **Gustav Ullmann.** Mit 128 Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis M. 6,—.

Theorie und Praxis der Garnfärberei mit den Azo-Entwicklern. Von Dr. **F. Erban.** Mit 68 Textfiguren.

In Leinwand gebunden Preis M. 12,—.

Die Fabrikation der Bleichmaterialien. Von **V. Hölbling,** Wien. Mit 240 Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

Färber-Zeitung. Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesamten Farbenverbrauch. Unter Mitwirkung von Dr. **Heinrich Lange,** Direktor der Königl. Färberei- und Appreturschule in Krefeld, herausgegeben von Dr. **Adolf Lehne.** Jeden Monat 2 Hefte von je 16—20 Seiten Umfang. Jedem Heft wird eine Tafel mit 8 Mustern beigegeben.

Preis des Jahrgangs von 24 Heften M. 16,—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Von Prof. **J. Formánek** (Prag) unter Mitwirkung von Prof. Dr. **E. Grandmougin** (Zürich). Zweite, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage, I. Teil. Mit 19 Textfiguren und 2 lithographischen Tafeln. Preis M. 12,—.

Färbereichemische Untersuchungen. Anleitung zur Untersuchung und Bewertung der wichtigsten Färberei-, Bleicherei-, Druckerei- und Appretur-Artikel. Von Dr. **Paul Heermann.** Zweite, erweiterte und umgearbeitete Auflage. Mit 5 Textfiguren und 3 Tafeln. In Leinwand gebunden Preis M. 9,—.

Koloristische und textilchemische Untersuchungen. Von Dr. **Paul Heermann.** Mit 9 Textfiguren und 3 Tafeln. In Leinwand gebunden Preis M. 10,—.

Chemie der organischen Farbstoffe. Von Prof. Dr. **R. Nietzki** (Basel). Fünfte, umgearbeitete Auflage. In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

Anilinschwarz und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck. Von Dr. **E. Noelting,** Direktor der Städt. Chemieschule in Mülhausen, und Dr. **A. Lehne,** Geheimem Regierungsrat, Abteilungs-Vorsitzenden im Kaiserlichen Patentamt. Zweite, völlig umgearbeitete Auflage. Mit 13 Textfiguren und 32 Zeugdruckmustern und Ausfärbungen auf 4 Tafeln. In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

Die künstliche Seide. Ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung. Unter besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur bearbeitet von Dr. **Karl Süvern,** Regierungsrat. Zweite, vermehrte Auflage. Mit 61 Textfiguren und 4 Musterbeilagen. In Leinwand gebunden Preis M. 10.—.

Kurze Anleitung zur Appretur-Analyse. Von Dr. **Wilhelm Massot,** Lehrer an der Preußischen Höheren Fachschule für Textilindustrie (Färberei- und Appreturschule) Krefeld. Zweite Auflage. In Vorbereitung.

Der Betriebs-Chemiker. Ein Hilfsbuch für die Praxis des chemischen Fabrikbetriebes. Von Dr. **Richard Dierbach,** Fabrikdirektor. Zweite, verbesserte Auflage. Mit 117 Textfiguren Preis M. 8,—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

2716-731